

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 82

1. *Über die Natur der Phosphorionisation. I;*
von W. Busse

Die langsame Oxydation des elementaren weißen Phosphors hat bekanntlich wegen der damit verbundenen Leuchterscheinungen frühzeitig Interesse erweckt. Berthollet¹⁾ hat zuerst den Nachweis erbracht, daß das Leuchten des Phosphors mit einer langsamen Verbrennung verknüpft ist und dies bestätigte sich vollauf, da in vollständig sauerstofffreien Gasen keine Reaktion und auch kein Leuchten vorhanden ist. Letzteres ist eine reine Chemilumineszenz und sein Spektrum ist heute als identisch mit jenem des Phosphorpentoxyds nachgewiesen.

Die Oxydation des Phosphors zeigt eine Eigentümlichkeit, deren Deutung außerordentliche Schwierigkeiten zu bieten scheint. Steigert man nämlich den Druck des Sauerstoffs, so findet in der Nähe von 1 Atm. Druck ein völliges Verlöschen des Phosphors statt und die Oxydation kommt zum Stillstand.²⁾ Sie folgt also bei höheren Partialdrucken des Sauerstoffs nicht mehr dem Massenwirkungsgesetz nach Guldberg-Waage. Die naheliegende Vermutung, daß die Ausbildung hemmender Schichten auf der Oberfläche des Phosphors die weitere Oxydation behindere, kommt, wie wir weiter unten ausführen, nicht in Betracht. Eine durchsichtige Erklärung für dieses abweichende Verhalten, das man allerdings auch bei einigen anderen chemischen Prozessen in ähnlicher Weise beobachtet hat (eine Mischung von Phosphorwasserstoff und Sauerstoff z. B. wird bei einem Sauerstoffdruck von 0,1 At. selbstentzündlich³⁾), konnte bis heute nicht gegeben werden.

Die betrachtete Oxydation zeichnet sich ferner durch Ozonbildung im umgebenden Gase aus, wie Schönbein zuerst

1) L. Berthollet, Journal de l'école polyt. 3. S. 274. 1797.

2) Fourcroy, Mémoires de l'académie des sciences 1788.

3) Vgl. auch Th. Ewan, Ztschr. f. phys. Chem. 16. S. 315. 1895.

nachwies.¹⁾ Nach van't Hoff²⁾ ist es wahrscheinlich, daß ein Atom Phosphor ein halbes Atom Sauerstoff aktiviert, welches seinerseits Ozon bildet, dies steht auch im Einklang mit dem Resultat Ewans³⁾, daß die Geschwindigkeit der Oxydation proportional der Quadratwurzel aus dem Sauerstoffdruck ist, was einer Spaltung der Sauerstoffmoleküle in Atome entspricht ($O_2 \rightleftharpoons 2O$).⁴⁾ Die Ozonbildung erfolgt daher schematisch nach der Formel: $P_2 + 2O_2 = P_2O_3 + O$, $O + O_2 = O_3$, wobei zu beachten ist, daß die Dampfdichte des Phosphors der Molekularformel P_4 entspricht. Die Oxydation zu Phosphor-pentoxyd durchläuft die Zwischenstufe über das Trioxyd P_4O_6 ; geht man vom Phosphortrioxyd aus, so erfolgt die Oxydation ohne Ozonbildung, wie Thorpe und Tutton fanden.⁵⁾ Demgegenüber glaubt W. E. Downey⁶⁾ experimentell nachgewiesen zu haben, daß die Ozonbildung auf Wirkung des kurzwelligen Lichts der Lumineszenz zurückzuführen sei. Seine diesbezüglichen Versuche scheinen aber wenig überzeugend; die erhaltenen Ozonkonzentrationen bei Durchstrahlung einer Flußspatplatte sind, wenn vorhanden, scheinbar gering. Da zu mindest ein Fehlschluß vorliegt in bezug auf die lichtelektrische Wirksamkeit der Lumineszenz, welche Downey ebenfalls nachzuweisen glaubt (näheres weiter unten), so erscheint auch der obige Effekt bezüglich der Ozonbildung fragwürdig. Bis auf weiteres kann man die Ozonbildung auf rein chemischem Wege als gesichert betrachten. Das gebildete Ozon fördert vielmehr die weitere Oxydation zu Phosphor-pentoxyd und somit auch das Leuchten.

Schließlich bildet die Leitfähigkeit im umgebenden Gase eine Besonderheit der langsamen Phosphor-oxydation. Bei keinem unter ähnlichen Oxydationserscheinungen verlaufenden chemischen Prozesse, selbst bei dem sich ganz analog ver-

1) H. Schönbein, Pogg. Ann. 65. S. 69. 1845.

2) J. H. van't Hoff, Ztschr. f. phys. Chem. 16. S. 411. 1895.

3) Th. Ewan, a. a. O.

4) Bei Zerfall des Sauerstoffs in Atome gilt: $C(O_2) = C(O)^2$; $C(O_2)$ -Konzentration von O_2 , $C(O)$ -Konzentration der O-Atome. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Konzentration der Sauerstoffatome.

5) T. E. Thorpe und A. E. Tutton, Journ. chem. Soc. 57. S. 545. 1890; 59. S. 1019. 1891.

6) W. E. Downey, Journ. chem. Soc. 125. S. 347. 1923.

haltenden Bromacetyliden, $\text{HCBBr}:\text{C}$, tritt eine meßbare Ionenmenge auf¹⁾, ausgenommen das Chininsulfat, das mit dem Verhalten des Phosphors in bezug auf die Rolle des Wasserdampfes hinsichtlich der Ionenbildung auffallend übereinstimmt.²⁾

Ihr Vorhandensein in der Nähe oxydierenden Phosphors wurde von Matteuci mitgeteilt.³⁾ Elster und Geitel⁴⁾ stellten zunächst fest, daß es sich nicht um eine unipolare Leitfähigkeit handle, sondern daß positive und negative Ladung übertragen werde. Ihre Versuche machten wahrscheinlich, daß Eigenleitfähigkeit des Gases vorliege. Diese Frage wurde von G. C. Schmidt verneint⁵⁾, welcher aus seinen experimentellen Ergebnissen schließen zu müssen glaubte, daß die Leitung durch die Nebel der sichtbaren Phosphorsäuren zustande komme, welche durch Influenz angezogen, eine ständige Ladungsübertragung bewirkten. Im Gegensatz dazu vertrat Harms die Ansicht⁶⁾, daß zur Deutung der experimentellen Befunde das Vorhandensein von ursprünglich leitenden Teilchen im Gase erforderlich sei. Auch Elster und Geitel erklärten⁷⁾, daß der sichtbare Oxydnebel unbeteiligt sei an der Leitung, daß man vielmehr eine ursprüngliche Leitfähigkeit ähnlich der, welche in Flammgasen vorhanden sei, voraussetzen müsse. G. C. Schmidt fand wiederholt, daß der sichtbare Phosphornebel zu einer geladenen Sonde hingezogen wurde, während Elster und Geitel und Harms das Gegenteil konstatierten, trotzdem die betreffenden Versuche unter scheinbar gleichen Bedingungen angestellt waren. Infolgedessen konnten Zweifel

1) R. Schenck, F. Mihr und H. Banthien, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 39. S. 1506. 1906.

2) A. Kalähne, Ann. d. Phys. 18. S. 450. 1905; Phys. Ztschr. 6. S. 778. 1905.

3) Matteuci, Encyclopädia Britannica 8. S. 622. 1855.

4) J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. 39. S. 324. 1890.

5) G. C. Schmidt, Phys. Ztschr. 3. S. 475. 1902; 4. S. 293. 1903; 5. S. 445. 1904; Ann. d. Phys. 10. S. 704. 1903.

6) F. Harms, Phys. Ztschr. 4. S. 111. 1902; 4. S. 436. 1903; 5. S. 93. 1904; Würzburger Habilitationsschrift 1904. Eine gute Übersicht über die bis 1904 vorliegenden Arbeiten bietet der Bericht von Harms „Die elektrischen Erscheinungen bei der Phosphoroxydation“ im Jahrbuch der Radioaktivität 1. S. 291. 1904.

7) J. Elster und H. Geitel, Phys. Ztschr. 4. S. 457. 1903.

über die Rolle der Phosphorsäuren, welche nach G. C. Schmidt ausschließlich der nichtleitenden, auch sichtbaren Phosphoroxynebel die Ladungsübertragung besorgen sollten, aufkommen. Aus der vorliegenden Untersuchung wird der Grund für das unterschiedliche Verhalten des Phosphornebels verständlich. Der Entstehungsort der Ionen ist entsprechend den jeweiligen Verhältnissen von Temperatur und Feuchtigkeit mehr oder weniger nahe am Phosphor. Die Anlagerung der Ionen an die Säurenebel kann aber erst erfolgen, nachdem jene entstanden sind und genügende Zeit mit dem Nebel in Kontakt geblieben sind. Wird der Nebel erst einige Zeit nach seiner Bildung in ein elektrisches Feld gebracht, so zeigt er sich stets geladen, wie auch geradezu auffiel, daß bei Entstehung des Nebels außerhalb des Feldes stets eine Zweiteilung des Nebelfadens in Richtung der Feldlinien stattfand, weil so genügend Zeit für Bildung und Anlagerung der Ionen vorhanden war, nicht jedoch, wenn der Phosphor sich direkt im Felde befand, weil die Ionen sofort von dem Nebel getrennt wurden. Der Umstand, daß die trockenen Phosphoroxysäuren nicht leiteten, ist darauf zurückzuführen, daß infolge Mangels an Wasserdampf überhaupt keine Ionen entstanden (näheres weiter unten), woraus wahrscheinlich auch Schmidts Befund, daß bei plötzlichem Verbrennen des Phosphors zwar ein dichter Nebel, aber keine Leitung vorhanden sei, zu erklären ist. Bei Behandlung des Nebels mit Feuchtigkeit trat nämlich sogar sehr kräftige Leitfähigkeit auf. Durch andere Substanzen erzeugte Nebel waren dagegen nicht leitfähig. So bemerkte Barus¹⁾, der mehr der Ansicht war, daß eine echte Ionenbildung vorliege, daß bei konz. Schwefelsäure die Nebelbildung ebenso kräftig wie bei Phosphor erfolgt und trotzdem die umgebende Luft nicht im geringsten leitet. — Die Auffassung, daß Ionen im Gase vorhanden seien, erschwert der Umstand, daß es in feuchter, ruhender Luft nicht gelang einen Sättigungsstrom zu erzielen.²⁾ Es wurde jedoch gleichzeitig von Bloch³⁾ und von Harms gezeigt, daß unter geeigneten Bedingungen eine Sättigungskurve erhalten wird. Bloch fand, daß dies in scharf

1) C. Barus, *Ann. d. Phys.* 11. S. 1142. 1903.

2) G. C. Schmidt, *a. a. O.*

3) E. Bloch, *Compt. rend.* 135. S. 1324. 1902; 137. S. 1040. 1903.

getrockneter Luft erreicht wurde; Harms erhielt bei vermindertem Luftdruck Sättigung. Letzteres Resultat ist besonders überzeugend, weil bei unveränderter Größe der Nebel trotz Verringerung des Luftwiderstandes Sättigung eintritt, während im Falle des Ladungstransports durch leitende Säureteilchen erst recht keine Sättigung zu erwarten war. Damit war die Ionenhypothese endgültig außer Zweifel gestellt.¹⁾

Die weiteren Bemühungen von physikalischer und chemischer Seite richteten sich naturgemäß auf die Ergründung der Existenzbedingungen und der Natur der Ionisation. Zunächst wurden Messungen der Beweglichkeit durch Harms und Bloch ausgeführt. Mit zunehmendem Alter der Ionen nimmt die Beweglichkeit erheblich ab bis etwa 10^{-3} cm/sec²⁾, die aber noch weit infolge der Ladungsaufnahme durch die Säurenebel unterschritten wird. Die Masse der Ionen nimmt infolge der Anlagerung an die neutralen Partikel allmählich zu.

Es lag nahe, einen näheren Zusammenhang zwischen der Ozonbildung und der Ionisation zu vermuten. Harms konnte jedoch zeigen, daß keine Beziehung zwischen ihnen besteht. Die zur Oxydation verbrauchte Sauerstoffmenge ist nämlich von derselben Größenordnung wie die gebildete Ozonmenge, aber ungleich größer als die erzeugte Ionenmenge; auf etwa $8 \cdot 10^6$ Sauerstoffmoleküle entfällt nur ein Ion. Daraus war

1) Die rote Modifikation des Phosphors ist bekanntlich chemisch bedeutend träger als die weiße Modifikation. So oxydiert und leuchtet der rote Phosphor in Luft nicht. Schenck, Mihr und Bantchion (a. a. O.) glauben geringe Leitfähigkeit in Luft und reinem Sauerstoff nachgewiesen zu haben. Vf. konnte aber keine Ionenbildung bei dem roten Phosphor und auch der hellroten, durch Erhitzen in siedendem PBr_3 erhaltenen Modifikation nachweisen. Im ozonisierten Sauerstoff ionisiert auch der rote Phosphor nach Angaben obiger Autoren bedeutend, noch stärker die hellrote Modifikation. Ozon fördert auch die Oxydation des weißen Phosphors.

Nach E. Scharff (Ztschr. f. phys. Chem. 62. S. 185. 1908) verhält sich erhitztes Phosphortrisulfid (P_4S_6) ähnlich wie Phosphortrioxyd (P_4O_6) in bezug auf das bekannte Leuchten. Es dürfte sich aber um die Rückbildung zu elementarem Phosphor handeln, der seinerseits oxydiert. Ähnlich verhält sich auch die krist. phosphorige Säure, welche erst bei Erhitzen und Entflammung unter Bildung orangeroter Oxyde und Rückbildung von Phosphor ionisiert.

2) Die Beweglichkeiten sind in folgendem bezogen auf „Volt/cm“.

auch zu entnehmen, daß die Ionisierung ein von der Oxydation als solcher verhältnismäßig unabhängiger Prozeß sein müsse; auch Elster und Geitel, ebenso Schenck, Mihr und Banthien wiesen darauf hin, daß auf andere Weise erzeugtes Ozon nicht stärker als Luft leitet. Ferner fand Gockel¹⁾ in Ozon absorbierenden Substanzen die gleiche Abnahme der Ionenmenge wie in indifferenten Flüssigkeiten. Schließlich wiesen Schenck, Mihr und Banthien das Phosphortrioxyd als besonders aktiven Träger des Leuchtens und der Ionisation nach; Ozon dagegen wird in letzterem Fall nicht gebildet, wie oben erläutert.

Gegen die Möglichkeit, daß lichtelektrischer Effekt durch die Lumineszenz auf das umgebende Gas vorliege, sprachen ebenfalls verschiedene Beobachtungen (wir gehen unten näher darauf ein).

Ein wichtiges Resultat bedeutete der Nachweis des Wassers als notwendiger Bestandteil der Ionenbildung. G. C. Schmidt hatte die ladungszerstreuende Wirkung der Phosphoroxye in sehr stark getrockneter Luft untersucht. In Luft, die 36 Stunden lang mit P_2O_5 getrocknet war, fand nur sehr geringe Ladungsabnahme statt, was in dem Sinne gedeutet wurde, daß die Menge der nebligen Oxyde, welche infolge des fehlenden Wasserdampfes geringer war als in feuchter Luft, elektrisch weniger gut leite als die Phosphorsäure. Geht man aber von der Auffassung aus, daß echte Ionenbildung vorliegt, so geht aus obiger Beobachtung hervor, daß ohne Gegenwart von Wasserdampf die Ionisierung unterdrückt wird. Die Oxydation, welche durch Bildung von festen Phosphorpentoxyschichten unter Umständen gehemmt wird, war in obigem Falle noch im Gange, wie aus der bemerkten, fortgesetzten Bildung von Phosphoroxiden hervorgeht.²⁾ Guggenheimer wies dann bestimmter auf die Bedeutung der Feuchtigkeit hin, indem er ebenfalls konstatierte, daß in sehr intensiv getrockneter Luft Ionenbildung so gut wie vollständig ausblieb.³⁾ Schenck und

1) A. Gockel, *Phys. Ztschr.* 4. S. 602. 1902—03. Gockel machte auch wahrscheinlich, daß eine Emanation in der Phosphorluft nicht vorhanden sei.

2) G. C. Schmidt, *Ann. d. Phys.* 10. S. 717. 1903.

3) S. Guggenheimer, *Phys. Ztschr.* 5. S. 397. 1904.

Breuning¹⁾ leiteten vorgetrocknete Luft, welche in einem in flüssige Luft tauchenden U-Rohre von dem restlichen Wasserdampf befreit war, über Phosphortrioxyd; die Ionisierung blieb völlig aus. Wurde das Bad mit flüssiger Luft entfernt, so war sie vorhanden. Mit Rücksicht auf den hohen Dampfdruck des Phosphortrioxyds ist dadurch deutlich bestätigt, daß die Erzeugung der Ionen eines Minimums an Wasserdampf bedarf.

Das Phosphortrioxyd wirkt, wie obige Autoren fanden, außerordentlich leitfähig; auf Grund weiterer experimenteller Befunde kommen sie zu dem Schluß, daß das Phosphortrioxyd zusammen mit Wasser ein Reaktionsprodukt liefert, welches in noch aufzuklärender Weise die Ionenbildung bedinge, und vermuten ein besonders aktives Psodukt, daß schon bei -80°C einen merklichen Dampfdruck besitze.

Schließlich sei noch das Verhalten der hemmenden Substanzen gegenüber dem ionisierenden Produkt erwähnt. Es sind besonders organische Stoffe, welche, in geringen Mengen dem Gase zugeführt, den darin leuchtenden Phosphor zum Verlöschen bringen und die Oxydation vollständig unterdrücken. Mit der Klärung dieses Problems haben sich bereits Berthollet²⁾, Graham³⁾ und Davy⁴⁾ befaßt. Die Ionisation wird, wenn das Leuchten unterdrückt wird, ebenfalls vernichtet. Sie bleibt aber erhalten, wenn erst die oxydierten, die Ionenbildung besorgenden Produkte in Berührung mit den hemmenden Substanzen kommen. So beobachten Elster und Geitel⁵⁾, daß ein Leuchtgasstrom zwischen Phosphor und Elektroskop gebracht, die Entladung nicht wesentlich beeinträchtigte. Schenck, Mihr und Banthien⁶⁾ fanden, daß

1) R. Schenck und E. Breuning, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 47. S. 2601. 1914.

2) L. Berthollet, a. a. O.

3) E. Graham, Pogg. Ann. d. Phys. 17. S. 375. 1829.

4) Schweiggers Journ. d. Chem. u. Phys. 68. S. 384. 1833.

Nähere Literatur und eingehende Behandlung bei M. Centnerszwer, Ztschr. f. phys. Chem. 26. S. 1. 1898. — Es sei bemerkt, daß Schwefelwasserstoff dem Phosphor gegenüber sich, wie ich feststellte, indifferent verhält. Er wirkt lediglich wie Wasserstoff, Stickstoff usw. seinem Partialdruck entsprechend durch Verdünnung des Sauerstoffs in Luft hemmend.

5) J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. 39. S. 323. 1890.

6) R. Schenck, H. Mihr und H. Banthien, a. a. O. S. 1513.

die Leitfähigkeit erhalten bleibt, wenn man reine Luft, nach dem sie in Berührung mit weißem Phosphor war, über oder durch Flüssigkeiten wie Terpentinöl, Alkohol, Mesitylen u. a. gehen läßt. Gegenüber dem ionisierenden Produkte verhalten sie sich also indifferent.

In folgendem nehmen wir die Untersuchung der Eigenschaften der Phosphorionisation und ihrer chemischen Beschaffenheit wieder auf. Der vorliegende I. Teil gliedert sich in folgende Abschnitte: 1. Größenbereiche der Ionen, 2. lichtelektrische Wirkung durch die Lumineszenz, 3. Bedeutung des Wasserdampfes für die Oxydation und Ionisation und die Bildung hemmender Oxydschichten, 4. mehrfache Ladung der Ionen und Einfluß der Ladung auf die Anlagerung. Im nachfolgenden II. Teil wird die Abhängigkeit der Ionisation von der Temperatur experimentell näher behandelt, ihre Deutung gegeben und auf Grund der gesamten erhaltenen Ergebnisse die Natur des ionisierenden Produkts zu ermitteln gesucht.¹⁾

I. Die Größenbereiche der Ionen

1. Größte Ionen

In getrockneter Luft fand Bloch²⁾ sehr niedrige Werte für die Beweglichkeit von $3 \cdot 10^{-3}$ bis $3 \cdot 10^{-4}$ cm/sec, welche die Existenz sehr großer Ionen anzeigten, in Übereinstimmung mit dem Befund, daß es Schwierigkeiten machte, Sättigungsstrom zu erzielen. Harms³⁾ konstatierte, daß mit zunehmendem Ionenalter die Beweglichkeit abnahm, um sich allmählich Endwerten von $6 \cdot 10^{-4}$ cm/sec zu nähern.

Verfasser ging davon aus, die Alterung der größten vorhandenen Ionen in Anbetracht der inzwischen verbesserten Methoden der Messung ebenfalls näher zu verfolgen. Zur Messung diente ein radialer Kondensator nach Becker⁴⁾, die Innenelektrode führte zum Elektrometer, die äußere erhielt Spannung. Vorwagnahme von Ionen fand wegen ihrer z. T.

1) Eine knappe Übersicht über die Ergebnisse und ihre Deutung vgl. den Bericht Phys. Ztschr. 27. S. 738—741. 1926.

2) E. Bloch, a. a. O.

3) F. Harms, a. a. O.

4) A. Becker, Zeitschrift für Instrumentenkunde 20. S. 258. 1919.

erheblichen Größe nicht statt. Ferner wurde ein Doppelkondensator benutzt, der sich zur Festlegung der Sättigungsspannung besser eignet als der einfache Kondensator.¹⁾ Das Ionenalter wurde durch Zwischenschalten von Messingrohr zwischen Phosphor und Kondensator variiert. Die Luftgeschwindigkeiten betrugen 9–27 cm/sec. Die Kapazität des Systems betrug 120 cm, die Empfindlichkeit des Binantelektrometers $2 \cdot 10^{-3}$ Volt pro Skalt.

Eine Verschiedenheit der Beweglichkeiten beider Ionenarten wurde zunächst nicht konstatiert. Der Verlauf der Beweglichkeiten mit zunehmendem Alter in Luft von mittlerem

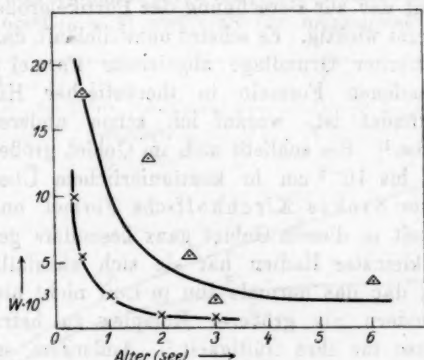


Fig. 1

Feuchtigkeitsgehalt (9 g/m^3) ist aus Fig. 1 ersichtlich. Die erhaltenen Werte fallen gegenüber Harms Daten erheblich größer aus und weisen außerdem bedeutende Streuung auf. Diese kommt in erster Linie durch leicht wechselnde Einflüsse der Feuchtigkeit und Temperatur zustande, wodurch die genaue Reproduktion einer Messung erschwert wird. Die nach 0,5 sec vorhandene Beweglichkeit der größten Ionen beträgt etwa $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm/sec}$. Bei höherem Alter ergaben sich folgende Werte:

1) Über Einzelheiten der Versuchsanordnung und die Methode der Messung mit dem Doppelkondensator, vgl. W. Busse, Ann. d. Phys. 76. S. 493. 1925; besonders 81. S. 262. 1926.

Tabelle 1

Trockene Luft		Feuchte Luft	
Alter (sec)	Beweglichkeit	Alter (sec)	Beweglichkeit
4	$1 \cdot 10^{-3}$	6	$1 \cdot 10^{-3}$
6	$1 \cdot 10^{-3}$	8,5	$6 \cdot 10^{-4}$
7,5	$3 \cdot 10^{-3}$	16	$6 \cdot 10^{-4}$
8,5	$7 \cdot 10^{-4}$	—	—

Die Temperatur betrug 16—18°C. Die Werte in trockener Luft sind nicht erheblich größer als in feuchter Luft.

Für die Auswertung der erhaltenen Beweglichkeiten ist die Gültigkeit der zur Berechnung der Partikelgröße benutzten Formel äußerst wichtig. Es scheint unzweifelhaft, daß Lenards auf gaskinetischer Grundlage abgeleitete Formel unter den sonst vorhandenen Formeln in theoretischer Hinsicht am besten begründet ist, worauf ich schon anderenorts hingewiesen habe.¹⁾ Sie schließt sich im Gebiet größerer Radien von $5 \cdot 10^{-7}$ bis 10^{-6} cm in kontinuierlichem Übergange an die erweiterte Stokes-Kirchhoffsche Formel an, wodurch ihre Gültigkeit in diesem Gebiet ganz besonders gesichert ist. Im Gebiet kleinster Radien hat sie sich ebenfalls bewährt. Der Befund, daß das normale Ion in Luft nicht als einzelnes Molekül, sondern als größerer Komplex zu betrachten ist, spricht ebenso für ihre Gültigkeit.²⁾ Außerdem sei auf die Annäherung der erweiterten Stokes-Kirchhoffschen Formel mit Benutzung der von Millikan ermittelten Konstanten außerhalb des zu erwartenden Gültigkeitsbereichs der letzteren Formel, im Größengebiet von 10^{-8} bis 10^{-7} cm, an Lenards Formel hingewiesen. Die Stokes-Kirchhoffsche Formel ergibt zwar um mehr als 30 Proz. größere Radien als Lenards Formel, läuft dieser aber im ganzen Intervall parallel. Die vollständige Formel lautet³⁾:

$$w = \frac{K}{\pi s^2 D W} \cdot \frac{\mu - (1 - \mu)^{4/\pi}}{\sqrt{\mu}} \cdot \frac{3}{3 + \mu},$$

1) Ann. d. Phys. 76. S. 493. 1925.

2) W. Busse, Ann. d. Phys. 81. S. 587. 1926.

3) P. Lenard, Ann. d. Phys. 61. 665. 1920. Vgl. auch den Bericht von H. F. Mayer, Jahrbuch d. Radioakt. 18. S. 201. 1921.

wo bedeuten:

w die Beweglichkeit,

K die auf das Ion wirkende Kraft,

s die Radiensumme von Ion und Gasmolekül,

D die Dichte des Gases,

W die mittlere (lineare) Geschwindigkeit der Gasmoleküle,

$$\mu = \frac{m_I}{m_I + m_0}, \quad m_I \text{ die Masse des Ions,} \\ m_0 \text{ die Masse des Gasmoleküls.}$$

Im Felde von 1 Volt/cm wird auf mit 1 Elementarquant beladene Ionen die Kraft von $\left(\frac{1}{60,5} \cdot 10^{-10}\right)$ Dyn ausgeübt. Der Einfluß des gesamten Massenfaktors schwankt zwischen 0,75 für große Ionen ($\mu = 1$) und 1,38 für monomolekulare Ionen.

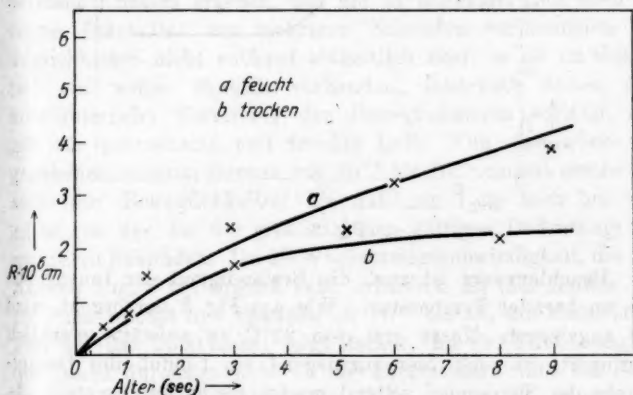


Fig. 2

Den folgenden Ausführungen legen wir aus den angeführten Gründen die obige Formel Lenards mit Anschluß an die hydrodynamische Formel bei großen Ionenradien zugrunde.

Die berechneten Ionengrößen gehen aus Fig. 2 hervor. Bei Annahme einfacher Ladung betragen die maximalen Radien 2 bis $4 \cdot 10^{-6}$ cm. Bei noch höherem Alter, z. B. mehreren Minuten, werden die Ionen mikroskopisch sichtbar. So fand Przibram¹⁾ Radien von $2,0 \cdot 10^{-5}$ bis $8,9 \cdot 10^{-5}$ cm, die bei

1) K. Przibram, Phys. Ztschr. 11. S. 631. 1910; 12. S. 63. 1911.

Anlagerung an den sichtbaren Phosphoroxynebel noch größer ausfallen; eine exakte obere Grenze der Ionengröße existiert also nicht. Das Wachstum der großen Ionen, soweit sie Radien von 10^{-7} cm überschreiten, vollzieht sich bekanntlich durch ihre Vereinigung mit neutralen, im Gase vorhandenen Kernen.¹⁾ Im vorliegenden Falle bilden, wie bemerkt, die Phosphoroxysäure unter intensiver Wasserbindung beständige Komplexe von zum Teil erheblicher Größe, den sichtbaren Phosphoroxynebel.

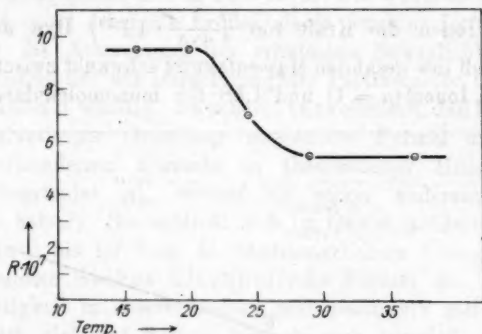


Fig. 3

Beachtenswert ist auch die Beständigkeit der Ionengröße bei wachsender Temperatur. Wie aus Fig. 3 hervorgeht, wird die angelagerte Masse erst von 22°C an aufwärts merklich verringert; ob sich hier vorwiegend ein Einfluß des Dampfdrucks der Säurenebel geltend macht, bleibe dahingestellt, da auch die anfängliche, ungleichmäßig verteilte Konzentration der Oxyde daran mitbeteiligt sein könnte. Das Ionenalter betrug 0,5 sec, die Trocknung erfolgte mit Schwefelsäure.

2. Kleinste Ionen

Die oben diskutierten Größen beziehen sich auf die Ionen, welche nahe am Phosphor entstanden sind und deren Alter die Zeit bedeutet, welche eine begrenzte Luftmenge benötigt, um vom Phosphor bis zur Mitte der entladenden Elek-

1) Vgl. W. Busse, a. a. O.

trode zu gelangen. Die jeweilige Ionengröße ist bestimmt durch Größe und Konzentration der neutralen Kerne der Phosphoroxyside, welche ebenfalls nahe am Phosphor entstehen und mit zunehmendem Alter infolge Bindung von Wasserdampf und gegenseitiger Vereinigung ständig anwachsen. Läge der Entstehungsort aller Ionen unmittelbar am Phosphor, wie es z. B. bei lichtelektrischer Erzeugung durch die Lumineszenz zu erwarten wäre, so würde ihre momentan vorhandene Größe annähernd einheitlich ausfallen. Es ist demnach möglich, durch Bestimmung der gesamten, zu gleicher Zeit vorhandenen Beweglichkeiten näheres über den Entstehungsort der Ionen auszusagen.

Die anderenorts mitgeteilten Messungen der Ionenbereiche¹⁾ hatten ergeben, daß die zu beliebiger Zeit noch bei einem Ionenalter von mehreren Sekunden vorhandenen Beweglichkeiten nicht entfernt einheitlich sind; es ist im Gegenteil ein weiter Bereich vorhanden, innerhalb dessen eine kontinuierliche Verteilung der Beweglichkeiten vorliegt, das gilt für getrocknete und feuchte Luft. Von der oben angegebenen unteren Grenze von 10^{-3} bis 10^{-4} cm/sec erstrecken sich die Beweglichkeiten bis nahe an 1 cm noch bei dem Alter (in der für die größten Ionen gültigen Bedeutung) von mehreren Sekunden. Da die Wachstumsgeschwindigkeit, die aus Kurven Fig. 2 hervorgeht, sehr erheblich ist (ein Radius von 10^{-7} cm wächst in 1 Sekunde zu 10^{-6} cm an, die Masse steigt also auf das 1000 fache), folgt daraus, daß der Entstehungsort der Ionen durchaus nicht an die unmittelbare Nähe der Phosphoroberfläche gebunden sein kann; größtenteils liegt er im Luftstrom längs des Rohres. So fand z. B. bei einer Rohrweite von 2 cm und der Luftgeschwindigkeit von 15 cm pro Sekunde noch 1,30 m vom Phosphor entfernt Ionisierung statt.

Unter diesen Umständen war es von Interesse, die größte, in beliebigem Augenblick im Gemisch vorhandene Beweglichkeit zu ermitteln. Es geschieht dies am einfachsten mit dem Netzkondensator, bei dem durch zwei Netze ein elektrisches

1) W. Busse, a. a. O. Vgl. auch: „Zusammenfassende Bemerkungen über Gruppenbildung bei Gasionen“, im Erscheinen.

Feld in der Richtung des Luftstromes angelegt und diejenige Spannung ermittelt wird, mit welcher es gelingt, gerade noch Ladung an das von der Luft zuerst erreichte Netz zu bringen. Jene Spannung gibt ohne weiteres die Beweglichkeit der kleinsten, im Gemisch vorhandenen Ionen an. Bei einer solchen Messung ist insofern Vorsicht geboten, als leicht störende Aufladung durch Diffusion von Ionen an das Elektrometernetz erfolgt. Bei geeigneter Maschenweite, Drahtdicke und Ionenkonzentration lassen sich angenäherte Werte für die Beweglichkeit ermitteln, soweit es sich um einfach geladene Ionen mit Radien bis zu $5 \cdot 10^{-8}$ cm und mehr handelt.

Im vorliegenden Falle gelang es, die größte vorhandene Beweglichkeit mit einem Kondensator von folgenden Dimensionen annähernd festzulegen. Zwei Messingdrahtnetze von 1 mm Maschenweite und einer Drahtdicke von 0,5 mm stehen senkrecht zum Luftstrom in einem Abstände von 1 cm einander gegenüber. Das mit dem Elektrometer verbundene Netz (Durchmesser 20 mm) ist von einem ringförmigen, samt dem Gehäuse geerdeten Messingnetz (äußerer Durchmesser 40 mm) umgeben. Die Zuleitung zum Elektrometer ist durch Bernstein vom Gehäuse isoliert. Das gegenüberliegende, ebenfalls durch Bernstein isolierte Netz (Durchmesser 36 mm) erhält Spannung. Das Gehäuse ist durch konischen Übergang mit dem Zu- und Ableitungsrohr (Durchmesser = 20 mm) verbunden. Ein Kontaktpotential war nicht vorhanden.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Fig. 4 zusammengestellt¹⁾, die Beweglichkeiten in Abhängigkeit von der Zeit (t Sekunden), welche die betreffende, Ionen enthaltende Luftmenge benötigt, um vom Orte des Phosphors zum Kondensator zu gelangen. Die Beweglichkeit des positiven Ions beträgt nach 2 sec 1 cm/sec und kontinuierlich abnehmend noch nach 16 sec 0,15 cm/sec. Selbst dann findet in Bestätigung der obigen Überlegungen noch dauernd Neuerzeugung von Ionen statt²⁾; ihr Lebensalter beträgt bei dem Radius von

1) Im folgenden wird negative Ladung mit (\odot), positive Ladung mit (\times) bezeichnet.

2) In einem anderen Falle entstanden noch Ionen in strömender Luft bei der Geschwindigkeit von 6 cm pro sec und einer Rohrweite von 2 cm in der Entfernung von 1 m vom Phosphor (Temperatur 16°C).

$2 \cdot 10^{-7}$ cm weniger als 0,2 sec. Dabei ist zu beachten, daß die Wachstumsgeschwindigkeit sogar größer anzunehmen ist als nahe am Phosphor, weil die Masse der anlagerungsfähigen Phosphoroxyside durch die allmähliche Bindung von Wasserdampf im Wachsen begriffen ist. Die betreffenden Ionen entstehen teils unmittelbar vor dem Netz, teils erst im Felde des Netzkondensators. Diese Schlüsse setzen mit Recht voraus, daß die Ionengröße im Moment der Bildung durchweg

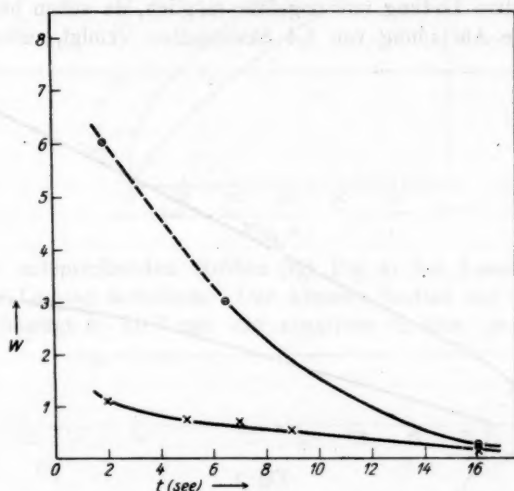


Fig. 4

dieselbe ist. — Die Ionenausbeute bei Trocknung mit konzentrierter Schwefelsäure, wobei ein Maximum der Ionenausbeute vorliegt (näheres im Abschnitt III), beträgt 10^9 Ionen pro cm^2 und sec, in Luft von mittlerem Feuchtigkeitsgehalt etwa $7 \cdot 10^8$ Ionen pro cm^2 und sec, während dementsprechend etwa $5 \cdot 10^{15}$ Sauerstoffmoleküle zur Oxydation verbraucht werden, in Anbetracht des von Harms ermittelten Wertes, wonach auf ein erzeugtes Ion $8 \cdot 10^6$ Sauerstoffmoleküle entfallen.

Ein neuer Umstand tritt aber in der unterschiedlichen Beweglichkeit beider Ionenarten zutage, wie sie in Fig. 4 wiedergegeben ist. Die Beweglichkeit des negativen Ions fällt bedeutend größer aus als diejenige des positiven Ions. Nun

ist es, wie oben bemerkt, unter Umständen schwierig, die Beweglichkeit genauer festzulegen. Bei Entladung der negativen Ionen macht sich nämlich die Diffusion an das Netz störend bemerkbar, obwohl die Konzentration beider Ionenarten (10^5 pro ccm) dieselbe ist. Fig. 5 enthält eine mit dem Netzkondensator ausgeführte Messung (Temperatur 16°C , $t = 16$ sec). Während das kritische Potential der positiven Ladung genügend genau festgelegt werden konnte (8 Volt), ist das für die negative Ladung nur ungefähr möglich, da schon bei Null Volt eine Aufladung von 1,4 Skalenteilen erfolgt, aber die

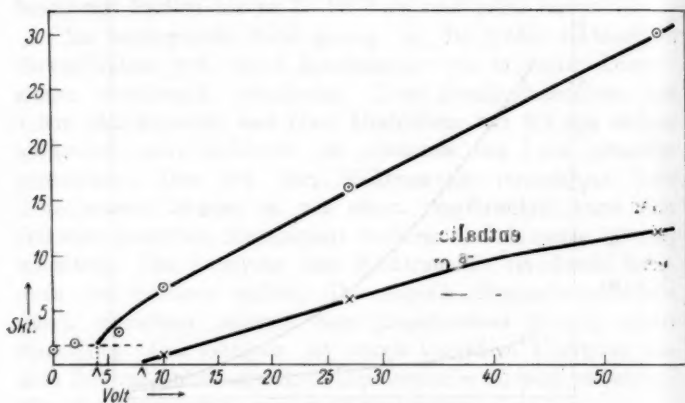


Fig. 5

Kurve zeigt deutlich, daß bei gleicher Spannung die negative Ladung ganz bedeutend größer ausfallen kann als die positive. Die näherungsweise berechnete Beweglichkeit beträgt bei $t = 2$ sec etwa 6 cm, das 6 fache derjenigen des positiven Ions (Fig. 4).

Bei den zahlreichen, mit dem einfachen radialen Kondensator aufgenommenen Kurven ließen sich überwiegend die positiven und negativen Kurven zur Deckung bringen; nur in einzelnen Fällen fiel es auf, daß die Menge der negativen Ladung die positive Menge im Anstieg der Kurve übertraf, wie aus Fig. 6 ersichtlich ($t = 1$ sec, Temperatur $= 18^\circ\text{C}$); auch bei 0 Volt erfolgt noch Aufladung, bei niedriger Spannung, 20 Volt, ist der relative Unterschied größer als bei 80 Volt.

Auf die Deutung jenes Ladungsunterschiedes gehen wir im IV. Abschnitt näher ein. In Fig. 7 sind die den kleinsten

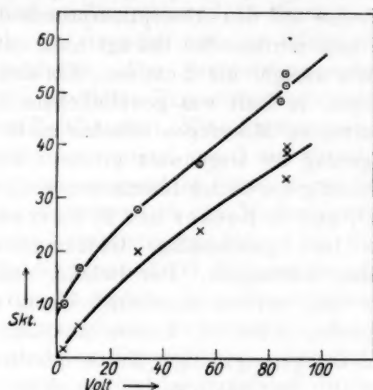


Fig. 6

Ionen entsprechenden Größen (vgl. Fig. 4) bei Annahme einfacher Ladung. Der kleinste Radius des positiven Ions beträgt $5 \cdot 10^{-8}$ cm; die negativen Größen (gestrichelte

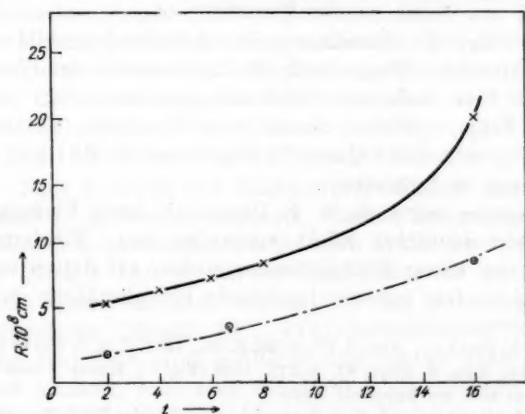


Fig. 7

Kurve) würden noch bedeutend kleiner ausfallen, bis zu $2 \cdot 10^{-8}$ cm herab. Ein derartiger Unterschied im Anlageungsprozeß beider Ionenarten wurde aber bisher nicht kon-

statiert. Die Beweglichkeit des negativen Ions der normalen Ionen übertrifft anfangs zwar diejenige des positiven Ions, was mindestens teilweise auf den Absorptionsprozeß des Elektrons zurückzuführen sein dürfte. Sie beträgt aber unter normalen Bedingungen stets weniger als 2 cm/sec. Ein derartiger Effekt kommt bei obigen, in Luft von gewöhnlichem Feuchtigkeitsgehalt vorgenommenen Messungen offenbar nicht in Betracht. Auch die Anlagerung bei Gegenwart größerer Komplexe vollzieht sich gleichmäßig bei beiden Ionenarten, wie aus Messungen von A. Becker¹⁾ und A. Becker und H. Baerwald²⁾, welche in kernhaltiger Luft gleichmäßige Größenverteilung beider Ionenarten fanden, hervorgeht. Der Befund, daß der Radius von etwa $2 \cdot 10^{-8}$ cm, welcher annähernd einem monomolekularen Ion entspricht, erheblich kleiner ausfällt, als die bei Fehlen jeglicher anlagerungsfähiger Kerne erhaltenen Mindestradien von $5,5 \cdot 10^{-8}$ cm, läßt nur den Schluß zu, daß von der Annahme einfacher Ladung abgesehen werden muß. *Die negativen Ionen sind in obigem Falle mehrfach geladen.*

II. Über lichtelektrischen Effekt durch die Lumineszenz des Phosphors

Es liegt die Annahme nahe, daß die Ionenbildung auf lichtelektrischem Wege durch die Lumineszenz des Phosphors erfolge. Eine Reihe von Untersuchungen beschäftigt sich mit dieser Frage. Weder durch eine Gipsplatte (Elster und Geitel³⁾, noch durch Quarz (E. Meyer und E. Müller⁴⁾, findet Ionisierung in Luft statt.

Dagegen soll nach W. E. Downey⁵⁾ durch Flußspat hindurch ein deutlicher Effekt vorhanden sein. Filtrierter Luft streicht an einem Flußspatfenster vorbei, auf dessen anderen Seite sich eine intensiv leuchtende Phosphorfläche befindet,

1) A. Becker, Ann. d. Phys. 36. S. 351. 1911. (Fig. 8, Kurve *k*); auch W. Busse, Ann. d. Phys. 81. S. 278. 1926 (Fig. 11, Kurve *c* und *d*, dort handelt es sich um kernfreie Luft).

2) A. Becker und H. Baerwald, Berichte der Heidelberger Akad. Math.-nat. Klasse I. 4. S. 9. 1909.

3) J. Elster und H. Geitel, a. a. O.

4) E. Meyer und E. Müller, Verhandlungen der D. Phys. Ges. 6. S. 331. 1904.

5) W. E. Downey, a. a. O.

und entlädt ein Blattelektroskop nach Curie. Ohne Belichtung fand ein Abfall von 2 bzw. 3 Skalenteilen, mit Belichtung 4 bzw. 5 Skalenteilen während 10 Minuten statt. Es scheint fraglich, ob ein derartig geringer Effekt auf lichtelektrische Wirkung hindeutet. Die Nachprüfung unter Beachtung der von Downey gewählten Versuchsbedingungen ergab auch nicht die geringste Leitfähigkeit. Eine Phosphorscheibe (Durchmesser 17 mm) wurde im Abstand von 7 mm von einer Flußspatplatte von 2 mm Dicke angeordnet, über deren Gegenseite intensiv getrocknete, ionenfreie Luft zum Meßkondensator strömte. Zur Erhöhung der Leuchtintensität befand sich die Phosphorscheibe in mit Schwefelsäure und CO_2 -Kühlspirale getrocknetem Sauerstoff, um die Absorption der ultravioletten Strahlung durch Wasserdampf möglichst zu vermeiden, bei einem Druck von 5 mm Hg (Gaedes Kapselpumpe). Zur Entfernung der Oxydationsprodukte wurde der Sauerstoff in langsamem Strome über den Phosphor geführt. Wegen der Erhitzung der Glaswände konnte der Versuch nur kurze Zeit dauern. Der Kondensator war mit dem Ionisierungsgefäß zur Vermeidung etwaiger Ionendiffusion dicht verbunden. Die Spannung am Kondensator brachte alle vorhandenen Ionen zur Entladung. Da schätzungsweise die Empfindlichkeit der Meßanordnung (Binantelektrometer) das 500fache derjenigen Downeys betrug, wäre eine Aufladung von 300 Skalenteilen in 3 Minuten zu erwarten gewesen. Sie betrug aber weniger als 1 Skalenteil. Es findet also durch Flußspat hindurch keine Ionisierung statt.

Nach Lenard und Ramsauer¹⁾ ionisiert das von dem intensiven Al-Funken emittierte, durch Flußspat hindurch gelassene Schumannviolett (1800—1200 Å) die durch Abdampfen aus flüssiger Luft erhaltenen Gase Sauerstoff und Stickstoff. Durch Quarz hindurch werden nur die in Luft gewöhnlich vorhandenen Dämpfe (NH_3 , CO_2) lichtelektrisch angegriffen. Nach Hughes²⁾ wird gefilterte Luft bis zu 1350 Å abwärts nicht ionisiert, wohl aber von 1300 Å ab. Danach würde im Falle der Phosphorlumineszenz keine Emission im Gebiet von etwa 2000 bis 1200 Å vorhanden sein; denn es ist anzunehmen,

1) P. Lenard u. C. Ramsauer, *Heidelberger Akad.* 24. S. 23. 1911.

2) A. L. Hughes, *Nature* 91. S. 450. 1913.

daß der strömenden Luft noch Spuren von Dämpfen beigemischt waren, die schon von dem von Quarz durchgelassenen Violett ionisiert werden, abgesehen von der direkten Ionisierung der Luft, die durch das noch vom Flußspat hindurchgelassene Licht von 1800 Å zu erwarten wäre.

Im Gegensatz zu obigen Angaben stehen die Ionisationspotentiale von Sauerstoff und Stickstoff.¹⁾ Die für Stickstoff angegebenen Potentiale schwanken zwischen 15,8 bis 30,0 Volt, entsprechend einer maximalen Äquivalentwellenlänge von 782 Å. Stickstoff kommt daher für die Ionisierung von Luft kaum in Frage, da die Grenze für die Durchlässigkeit des Flußspats bei 1250 bis 1200 Å liegt. Die Werte für Sauerstoff liegen bei 15,5 und 14,0 Volt. In diesem Falle würde eine Wellenlänge von mindestens 882 Å erforderlich sein, die vom Flußspat ebenfalls nicht mehr durchgelassen wird.

Das Spektrum der Lumineszenz ist wiederholt untersucht worden. Zentnerszwer und Petricaln²⁾ erhielten mit einem Quarzspektrographen ein Spektrum, welches kontinuierliches Licht im sichtbaren, im ultravioletten Gebiet Linien und Banden bis zu 2380 Å herab aufwies. Petricaln³⁾ erhielt mit verbesserter Anordnung ein Bandenspektrum im ultravioletten Gebiet. Es zeigte sich, daß es mit der Bandenemission von Phosphorpentoxyd übereinstimmte.

Nach obigen scheint es nicht sicher entschieden, ob etwa vom Flußspat nicht mehr durchgelassene Emission vorhanden und lichtelektrisch wirksam ist.⁴⁾ Es läßt sich aber auf andere Weise nachweisen, daß dies nicht in Betracht kommt. Die dazu erforderliche Anordnung ist folgende (näheres im folgenden II. Teil). Der Phosphor befindet sich in einem Messingrohr, in welchem strömende Luft ($v = 16$ cm/sec) die Ionen zum Kondensator führt. Die Temperatur der Luft am Orte des Phosphors beträgt 35–40° C, etwas unterhalb der Entflam-

1) Nach Landolt-Börnstein.

2) M. Zentnerszwer u. A. Petricaln, Ztschr. f. phys. Chemie 80. S. 235. 1912.

3) A. Petricaln, Ztschr. f. Phys. 22. S. 119. 1924; auch H. I. Emelius u. W. E. Downey, Journ. chem. Soc. 125. S. 2491. 1924.

4) Es wäre auch denkbar, daß eine bei der Oxydation entstehende Verbindung lichtelektrisch zerlegt würde; aber auch in dieser Richtung vom Verfasser angestellte Versuche blieben erfolglos.

mungstemperatur des Phosphors, und fällt mit zunehmender Entfernung vom Phosphor auf Zimmertemperatur ab. Im Abstände von 35 cm vom Phosphor beträgt sie noch 20° C. Die Ionenkonzentrationen, die längs des Rohres vorhanden sind, nehmen mit der Entfernung zu, wie es mit lichtelektrischer

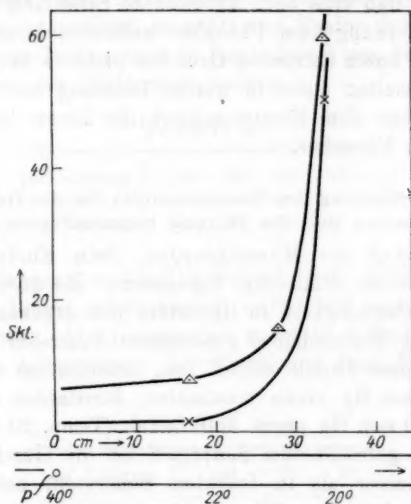


Fig. 8

Wirkung gänzlich unvereinbar ist. In letzterem Falle würde eine Sättigungskurve mit schnellem Anstieg zu erwarten sein, nicht jedoch ein Verlauf, wie er in Fig. 8 enthalten ist. Die Tab. 2 enthält die gemessenen Werte.

Tabelle 2

Luftgeschwindigkeit	Abstand vom Phosphor (cm)	Skalenteile
16 cm/sec	17	8
	28	16
	33	60
12 "	17	1,5
	33	50

Es ist zu beachten, daß ein geringer Betrag besonders der am Orte des Phosphors entstandenen Ionen durch Rekombi-

nation und Diffusion verloren geht. Im Temperaturgebiet nahe an 20°C findet eine sehr intensive Zunahme der Ionenmenge auf etwa das 30fache von dem in der Nähe des Phosphors vorhandenen Betrage statt. Die Lumineszenz der Phosphoroberfläche kann dies lichtelektrisch keinesfalls bewirken. Die Möglichkeit, daß eine noch unbekannte Strahlung mit zunehmender Entfernung vom Phosphor auftreten könnte, kommt aus anderen, unten erörterten Gründen nicht in Betracht. Das erhaltene Resultat steht in gutem Einklang mit den Beobachtungen über den Entstehungsort der Ionen in größerem Abstand vom Phosphor.

III. Die Bedeutung des Wasserdampfes für die Oxydation und die Ionisation und die Bildung hemmender Oxydschichten

Der Einfluß des Wasserdampfes. Sein Einfluß auf die Oxydation wurde frühzeitig konstatiert. Ewan¹⁾ maß die Reaktionsgeschwindigkeit in feuchtem und trockenem Sauerstoff. In mit Wasserdampf gesättigtem Sauerstoff nimmt sie mit wachsendem Druck schnell zu, erreicht im Gebiet von 150 bis 500 mm Hg einen maximalen, konstanten Wert und sinkt bei 700 mm Hg gegen Null herab (Temp. 20 und 30°C). In mit P_2O_5 getrocknetem Sauerstoff ist die Geschwindigkeit bedeutend kleiner als in feuchtem Sauerstoff, bei niedrigen Drucken ist sie am größten, nimmt mit steigendem Druck gleichmäßig ab und kommt schon bei 200 mm Hg zum Stillstand (Temp. 21°). Die entscheidende Beeinflussung der Reaktion durch den Feuchtigkeitsgehalt des Gases wird dadurch deutlich gezeigt. Die Literaturangaben sind z. T. allerdings nicht ganz durchsichtig; so bemerkt Russell²⁾, daß in feuchtem Sauerstoff die Reaktion erst unterhalb 500 mm Hg beginnt. Unterschiede im Feuchtigkeitsgehalt, der Temperatur, auch in der Behandlung des Phosphors (Säuberung von Feuchtigkeitschichten, vorherige Trocknung) spielen eine große Rolle.

Nach Russell ist bei einem mittleren Trocknungsgrad, der unter Anwendung von konz. H_2SO_4 sich einstellt, die Oxydation am intensivsten; bei Trocknung mit P_2O_5 und in sehr

1) Th. Ewan, a. a. O.

2) E. J. Russell, Proc. chem. Soc. 19. S. 207. 1903; J. chem. Soc. 83. S. 1263. 1903.

feuchtem Gase ist die Oxydation bedeutend verlangsamt. Schenck, Mihr und Banthien¹⁾ haben betont, daß alle die Oxydation hemmenden Faktoren auch die Leitfähigkeit beeinträchtigen. Andererseits wird bei Begünstigung der Oxydation auch die Ionenbildung gefördert. Wurde die über den Phosphor strömende Luft von Zimmerfeuchtigkeit mit Calciumchlorid kräftig getrocknet, so nahm vom Beginn der Trocknung an die erzeugte Ionenmenge in folgender Weise zu, gemessen in Skalenteilen der Elektrometerladung.

Tabelle 3

pos. Ladung	34	40	48	52
neg. Ladung	39	63	64	60

Der Ladungsunterschied ist bedingt durch stärkere Diffusion der positiven Ionen. Abwechselnd positive und negative Ladung wurde gemessen. Die Ionenmenge steigt in 4 Minuten um die Hälfte. Bei Ausschaltung der Trocknung fand folgende Abnahme statt.

Tabelle 4

pos. Ladung	41	25	28
neg. Ladung	—	38	34

Geringe Schwankungen sind auf den Feuchtigkeitsgehalt zurückzuführen. Wurde die Trocknung verstärkt (H_2SO_4), so stieg die Ladung plötzlich auf 44 Skalenteile (in Zimmerluft 24), eine allmähliche Zunahme erfolgte nicht.

Bei Steigerung der Zimmerfeuchtigkeit nimmt die Ionenmenge ab. Bei Übersättigung kommt die Ionisierung infolge der Feuchtigkeitsschichten, welche den ganzen Phosphor bedecken, zum Stillstand.

Die Parallelität zum Oxydationsverlauf ist offenbar. Die Erklärung ergibt sich leicht, wenn wir berücksichtigen, daß in Zimmerluft in Dicke und Verteilung schwankende Feuchtigkeitsschichten auf der Phosphoroberfläche vorhanden sind, welche im Dunkeln mit bloßem Auge gut verfolgbare, ständig

1) R. Schenck, F. Mihr u. H. Banthien, a. a. O.

Schwankungen der Oxydation und Ionisation verursachen. In getrockneter Luft verschwinden diese Schichten, und die Ionenbildung verläuft gleichmäßig.¹⁾ Die obige Zunahme der Ionenmenge kommt durch das allmähliche bzw. plötzliche Verschwinden der Feuchtigkeitsschichten zustande, weil dadurch die oxydierende Oberfläche zunimmt. Eine Zunahme der Oxydationsgeschwindigkeit wäre im Unterschied zu Russells Ansicht zunächst nicht bestimmend, obwohl auch sie wahrscheinlich mitwirkt (vgl. oben Ewans Resultate). Es würde etwa die halbe Phosphoroberfläche in Zimmerluft durch feuchte Schichten an der vollen Oxydation gehemmt sein.

Russells Resultat über die Abnahme der Oxydation bei äußerster Trocknung weist darauf hin, daß ebenso die Ionisierung abnimmt. Bei dauernder Trocknung im geschlossenen Gefäß mit P_2O_5 wird, wie oben mitgeteilt, die Leitfähigkeit verschwindend gering. Legte in $CaCl_2$ vorgetrocknete Luft in konz. H_2SO_4 einen Weg von 6 cm durch Sprudeln zurück (beförderte Luftmenge 50 ccm/sec), so nahm bei kürzerem oder längerem Wege die Ionenmenge ab. Im Optimum beträgt die Zahl der Wassermoleküle etwa 10^{14} bis 10^{15} pro ccm (Temperatur 19^0). Das Resultat, daß bei Trocknung mit flüssiger Luft die Leitfähigkeit unterdrückt wird, wurde auf folgende Weise bestätigt. Wurde die den Kondensator durchströmende Luft mit $CaCl_2$, H_2SO_4 und flüssiger Luft getrocknet und die abgekühlte Luft in einer in siedendem Wasserbade befindliche Spirale wieder erwärmt, so sank allmählich die Leitfähigkeit von 30 auf 12 Skalenteile, ohne Trocknung betrug sie 38 Skalenteile. Bei weiter verringerter Luftgeschwindigkeit setzt sie ganz aus. Unterhalb eines verschwindend geringen Minimums an Wasserdampf findet, wie bereits oben betont, keine Ionisierung statt.

Nach Russell wäre anzunehmen, daß auch die Oxydation in diesem Falle aufhört, da zu ihrem Fortgang eine geringe Wassermenge notwendig sei. Nun scheint allerdings mit zunehmender Trocknung die Oxydationsgeschwindigkeit abzunehmen (nach Russell und nach Ewan). Verfasser beobachtete aber im obigen Falle, daß trotz des Ausbleibens der Ionisie-

1) Vgl. Th. Ewan, a. a. O. S. 326. Fig. 2 und W. Busse, a. a. O.

zung ein mit bloßem Auge gut sichtbares Leuchten vorhanden war, ein Zeichen für den Fortgang der vollen Oxydation. Auch ein Phosphor, der längere Zeit unter Verschuß im Dunkeln in P_2O_5 getrocknet wurde, hatte sich mit einer dicken, weißen, pulverigen Schicht von P_2O_5 bedeckt. Die Oxydation war demnach ohne Beteiligung des Wasserdampfes fortgeschritten, da die geringsten Spuren von Wasserdampf Säurebildung hervorrufen. Danach darf man wohl schließen, daß die Oxydation des Phosphors auch in praktisch wasserdampf-freier Luft, wenn auch in vermindertem Maße bestehen bleibt, während Ionen nicht gebildet werden.¹⁾

Es seien noch einige sich auf die Wirkung des Wasserdampfes beziehende Beobachtungen hinzugefügt. Wurde ein Phosphor, der sich bei längerer Trocknung in P_2O_5 mit einem dichten Belag von P_2O_5 überzogen hatte, in Zimmerluft von dieser Schicht befreit, so entflammte er sofort. Hier zeigt sich sehr deutlich die katalytische Wirkung des Wassers.

Bekanntlich ist die Temperatur, in welcher die Oxydation in Luft beginnt, abhängig vom Feuchtigkeitsgehalt. Bei mittlerer Feuchtigkeit beginnt das Leuchten bei $7-8^\circ C$, in getrockneter Luft bei 13° und höher je nach dem Grade der absoluten Feuchtigkeit und dem feuchten Belag, der anfänglich auf der Phosphoroberfläche vorhanden ist. In erster Linie übt also der Wasserdampf bei genügender Konzentration (oberhalb 10^{15} Moleküle pro ccm) eine katalytische Wirkung auf die Oxydation des Phosphors aus, unterhalb jener Konzentration nimmt die Oxydationsgeschwindigkeit ab, ohne bei gänzlichem Fehlen von Wasserdampf ganz zum Stillstand zu kommen. In feuchter Luft findet Hemmung durch Schichtbildung von Phosphorsäuren statt. *Die Ionisation geht dem Verlaufe der Oxydation parallel. Bei Trocknung mit konzentrierter Schwefel-*

1) Auch H. P. Waran, Phil. Mag. 45. S. 1132. 1923, findet, daß periodisches Leuchten auch bei Verwendung von vollkommen trockenem Sauerstoff auftritt ($1\frac{1}{2}$ Jahre mit P_2O_5 in Berührung), also nicht an Gegenwart von Wasserdampf gebunden ist. Dagegen beobachtete E. Scharff, Ztschr. f. Phys. Chem. 62. S. 179. 1908, daß Phosphortrioxyd, das im übrigen in bezug auf das Leuchten sich ebenso verhält als der Phosphor, in ganz trockenem Sauerstoff in den Druckgrenzen von 100–800 mm, bei der Temperatur von $19-60^\circ$ nicht leuchtet, also auch nicht zu Phosphorpentoxyd oxydiert.

säure ist ein Maximum der Ionenausbeute vorhanden, analog Russells Feststellung hinsichtlich der Oxydationsgeschwindigkeit. Ohne jeglichen Wassergehalt findet keine Ionenbildung statt.

Hemmung durch Oxydschichten. Ewan nahm an, daß in getrockneter Luft Oxyde auf der Oberfläche die Oxydation beeinflussen. Es läßt sich nun in der Tat zeigen, daß nahe unterhalb der Temperatur, bei der der Phosphor anfängt zu leuchten, d. h. zu P_2O_5 zu oxydieren, eine Suboxydbildung erfolgt. An der Temperaturgrenze der Oxydation findet kurzes, kräftiges, intermittierendes Aufleuchten statt, das sich in Abständen von mehreren Sekunden so lange wiederholt, bis entweder dauerndes Leuchten eintritt oder völliges Verlöschen. Beobachtet man die Ionisation, die diesem periodischen Leuchten parallel geht, so zeigt sich folgendes. Ein in P_2O_5 unter Lichtabschluß vorgetrockneter Phosphor, der eine gelbliche Färbung hatte — ein Zeichen für die Anwesenheit von Oxyden — leuchtete in strömender, getrockneter Luft bei 16° zunächst nicht, erst bei $16,8^\circ$ begannen die Intermittenzen, deren Intensitäten folgende waren (Skalenteile pro 10 Sek.): 60, 30, 18, 22, 12. Auffallend ist die starke Ionisierung beim ersten kräftigen Leuchten. — Bei fallender Temperatur verläuft der Übergang vom kontinuierlichen zum periodischen Leuchten ebenso. Die kontinuierliche Ionisierung endigte unterhalb 16° , und in Abständen von etwa je 20 Sek. erfolgten 20 bis 50 Sek. dauernde Stöße, die mit abnehmender Temperatur kürzer wurden. In folgender Tabelle ist in der 2. Spalte die Gesamtdauer jeder Periode angegeben (Elektrometer dauernd enterdet), in der 4. Spalte die daraus berechnete Aufladung in 10 Sek.

Tabelle 5

	Skalenteile pro Periode	Dauer der Ladung (Sek.)	Temperatur ° C	Skalenteile pro 10 Sek.
kontinuierliches Leuchten	26	10	16,8	26
	11	10	16,0	11
periodisches Leuchten	44	15	15,5	30
	38	20	—	19
	110	50	—	22
	43	50	—	8,6
	50	30	14,6	17

Die Intensität während einer Periode beträgt bei gleicher Temperatur (16°) das Dreifache wie zu Ende des vorausgehenden kontinuierlichen Leuchtens. Bei weiter fallender Temperatur sind zwar die während einer Periode erzeugten Ionenmengen annähernd dieselben, zum Teil sogar größer, aber ihre Erzeugung erfordert längere Zeit, so daß die Intensitäten abnehmen, doch noch bei 14,6° beträgt sie fast das Doppelte der letzten kontinuierlichen Ladung, erst bei 13° stimmt sie mit jener überein.

Es läßt sich also an Hand der Ionisierung deutlich verfolgen, wie die intermittierende Oxydation intensiver erfolgt als die benachbarte kontinuierliche. Die Erklärung hierfür ist in der Bildung eines Suboxyds zu sehen, die in den Pausen zwischen den einzelnen Perioden vonstatten geht. Die damit verbundene Temperatursteigerung ermöglicht seine Oxydation zum Pentoxyd. Erst, wenn die ausreichende Menge an Oxyd aufgespeichert ist, erfolgt seine plötzliche Oxydation und die pro Zeiteinheit oxydierte Menge ist infolgedessen größer. Die starke anfängliche Ladung von 60 Skalenteilen im zuerst erwähnten Falle rührt von einer Oxydmenge her, die infolge mehrere Tage dauernder Trocknung sehr kräftig ausgebildet war.¹⁾ Höchstwahrscheinlich handelt es sich um Bildung von Phosphortrioxyschichten; die Bildungswärme ergibt sich folgendermaßen: $2[P] + \frac{3}{2}[O_2] = P_2O_3 + 74,8 \text{ Kal.}$ Das sogenannte Suboxyd P_4O existiert nicht, sondern ist ein unreinigtes Gemisch von Phosphorwasserstoff $P_{12}H_6$ und sehr fein verteiltem roten Phosphor.

Auch das Auslöschen des Phosphors, wenn er schnell hin und her bewegt wird, oder ein Luftstrom auf ihn gerichtet wird, ist ebenfalls mit der Bildung hemmender Schichten verbunden. In trockener Luft endigt das Leuchten bei höherer Temperatur als in feuchter Luft infolge der bekannten Förderung der Oxydation durch mäßigen Wasserdampfgehalt.

1. Über den oberen Grenzdruk der Oxydation

Einige Bemerkungen seien noch hinzugefügt über den oberen Grenzdruk, bei welchem die Oxydation zum Stillstand

¹⁾ Vgl. auch J. H. van't Hoff, Chemische Dynamik, Leipzig 1896, S. 87.

kommt. Bei einem Sauerstoffdruck von 1 At. findet sie wie oben erwähnt, nicht mehr statt. Es dürfte sich hier wohl nur um eine scheinbare Abweichung vom Massenwirkungsgesetz in einer vorläufig noch nicht durchsichtigen Weise handeln. An der Grenze des Leuchtbeginns tritt ebenfalls das periodische Leuchten auf. Die naheliegende Annahme, daß es ebenfalls durch Schichtbildung bewirkt werde, welche kürzlich noch von Weiser und Garrison¹⁾ ausführlich diskutiert wurde, kommt nicht in Betracht, weil der Phosphordampf sich im Sauerstoff von 1 At. konserviert, ohne zu oxydieren, wie Centnerszwer²⁾ und Hans Schmidt³⁾ überzeugend nachwiesen. Die Verdampfung wird nicht beeinträchtigt. Es dürfte sich demnach um eine unbekannte spezifische Wirkung der Sauerstoffmoleküle handeln. Auch Phosphortrioxyd zeigt dieselbe Anomalie. Ebenfalls ist bekannt, daß einige andere Reaktionen einen bestimmten günstigen Sauerstoffdruck bevorzugen; so soll eine Mischung von Siliciumwasserstoff und Sauerstoff bei vermindertem Drucke entflammen. Auch einzelne Bakterien bevorzugen einen bestimmten Druck von gelöstem Sauerstoff.

Es sei noch bemerkt, daß die Oxydation zu Phosphorperoxyd nach allem Bekannten stets mit Leuchten verbunden ist. Rayleigh gibt an, daß bei gegebenem Druck und bestimmter Temperatur die langsame Oxydation ohne Leuchterscheinung vonstatten geht, und zwar nicht an der Phosphoroberfläche, sondern in der Gasatmosphäre zwischen Phosphordampf und Sauerstoff.⁴⁾

IV. Über Mehrfachladung und den Einfluß der Ladung auf die Anlagerung

Wir hatten oben festgestellt, daß die hohen Beweglichkeiten der negativen Ionen auf ihre mehrfache Ladung zurückzuführen sind. Es hatte sich gezeigt, daß derart hohe Beweglichkeiten nicht ausschließlich vorhanden sind, oft stimmen sie überein mit denen der positiven Ionen. Das Folgende

1) H. B. Weiser und A. Garrison, Journ. Phys. Chem. 25. S. 61. 1923; Ian, Houston, Texas Dep. of Chem.

2) M. Centnerszwer, Ztschr. f. phys. Chem. 85. S. 99. 1913.

3) Hans Schmidt, Phys. Ztschr. 14. S. 120. 1913.

4) Lord Rayleigh, Proc. Royal Soc. Ser. A. 106. S. 1. 1924.

klärt den zeitweiligen Unterschied der Beweglichkeiten und die Bedingungen ihres Zustandekommens weiter auf. Dabei ist es möglich, die wichtige Frage nach einem etwa vorhandenen Einflusse der Ladung auf die angelagerte Masse zu beantworten. Ihre Kenntnis ist in allen Fällen, in denen mehrfach geladene Ionen vorliegen, von großer Bedeutung.

Um zunächst einen Einblick in das Zustandekommen der verschiedenen Ladungen zu geben, sei die Kurve Fig. 9 erläutert. Es fiel bei Messungen mit dem radialen Kondensator wiederholt auf, daß bei gleicher angelegter Spannung der Ausschlag des Elektrometers bei zwei, im Abstände von 1 Minute

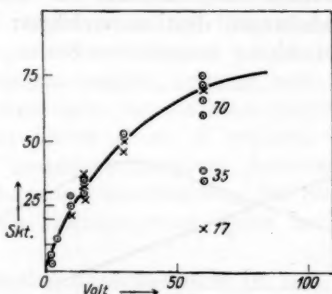


Fig. 9

aufeinanderfolgenden Messungen plötzlich ganz erheblich verschieden war. Anfangs schien es, als sei dies auf Schwankungen zurückzuführen, welche die Feuchtigkeit hervorrief. Aber auch in getrockneter Luft wechselte die Ladung auffallend stark. Dies deutete zweifellos auf eine Besonderheit hin. Der Schwankungsbereich in Luft von mittlerer Feuchtigkeit, der etwa 10 Skalenteile beträgt (Temperatur 20°), geht aus Fig. 9 hervor. Im Falle der Sättigung, bei 60 Volt betragen die Ladungen z. T. ganz bedeutend weniger, als der oberen Kurve entspricht. Bei aufeinanderfolgenden Messungen sank die negative Ladung von 70 auf 35 Skalenteile, genau die Hälfte; die positive Ladung betrug sogar nur 17 Skalenteile, gerade $\frac{1}{4}$ des vordem erhaltenen Wertes. Die Deutung dieser merkwürdigen Erscheinung ist im folgenden zu suchen. Bei konstant bleibender Ionengröße könnte entweder die Zahl der

Ionen auf die Hälfte usw. sinken oder es würde die Ladung jedes Ions bei konstant bleibender Ionenzahl sich ändern. Tatsächlich wirken beide Effekte mit in einer Weise, die wir vorläufig folgendermaßen beschreiben wollen. Es handelt sich um plötzlich erfolgende Umladungen der gesamten Ionenmenge derart, daß die n -fache Ladung jedes Ions z. B. das $\frac{1}{2}n$ -, $\frac{1}{3}n$ - oder $2n$ -, $3n$ -fache usw. annimmt. Derartige Sprünge der gesamten Ladung werden durch geringe Änderungen der Temperatur veranlaßt; es genügen Differenzen von weniger als ein Grad, die mit der benutzten Anordnung nicht ausgeschlossen werden konnten. Dies deutet auf die Dissoziation eines bei der Oxydation entstehenden Produkts hin. Wie an Hand der beobachteten Umladungen deutlich verfolgbare ist, erfolgt der Zerfall in verschiedenen, wechselnden Stufen, wobei zunächst

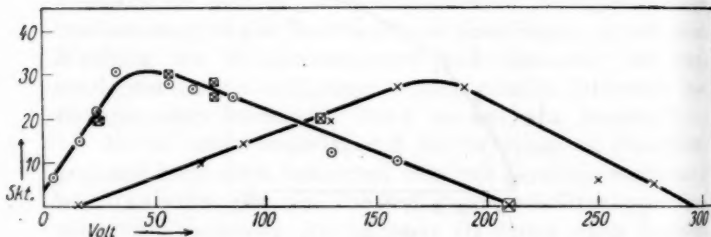


Fig. 10

die Ladung jedes einzelnen Ions, aber auch ihre Zahl sich ändern kann. Dabei ist charakteristisch, daß die gesamte Ionenmenge mindestens in strömender Luft von einer solchen Ladungsänderung im Laufe weniger Sekunden bis zu einigen Minuten ergriffen wird.

Die Fig. 10 verdeutlicht den Effekt noch besonders. Die Messung erfolgte in getrockneter Luft. Der Abstand des Doppelkondensators vom Phosphor betrug 60 cm, das maximale Ionenalter 5 Sek., die Temperatur 20°. Die Kurven wurden in der Weise erhalten, daß zunächst die negative Ladung (○) längs Kurve A bei steigender Spannung verfolgt wurde, danach die positive Ladung (×), die nicht mit jener Kurve sich deckte, sondern längs der Kurve B sich vollzog. Nachdem der letzte Punkt bei 276 Volt mit 5 Skalenteilen gemessen war, wurde nochmals bei 76 Volt korrigiert, aber statt der erwarteten

12 Skalenteile, betrug die Aufladung mehr als das Doppelte, 28 Skalenteile. In der Figur sind die weiter folgenden Messungen der positiven Ladung mit \boxtimes bezeichnet. Es zeigte sich, daß die gesamte positive Aufladung nun mit guter Genauigkeit längs der Kurve *A*, übereinstimmend mit der negativen Ladung, sich erstreckte.

Die getrennten Kurven sind auf Grund obiger Überlegung auf verschiedene Ladung beider Ionenarten zurückzuführen; denn gesetzt den Fall, die Masse des Ions sei unabhängig von seiner Ladung, so ist, da die Beweglichkeit in diesem Falle proportional der Ladung, die zur völligen Entladung der betreffenden Größe erforderliche Spannung verkehrt proportional der Ladung. Selbst wenn der Unterschied der Ionenladung nur ein Elementarquant betragen würde, müßten die Kurven schon deutlich voneinander getrennt sein. Die vorliegenden Kurven sprechen daher für die oben gegebene Deutung. Den Übergang der Kurve *B* zu *A* erklären wir als eine Umladung der gesamten, positiven Ionenmenge. Die unterschiedliche Ladung verschwindet, die positiven Ionen sind nach erfolgtem Ladungssprung gleich hoch geladen wie die negativen.

Das eigentlich Interessierende ist nun, nachdem wir den Vorgang der Dissoziation in Umrisen festgelegt haben, die Ermittlung der Zahl der Elementarquanten, mit denen je ein negatives bzw. positives Ion geladen ist, die sprunghafte Änderung dieser Zahl, oder zumindest das Verhältnis der unterschiedlichen Ionenladung. Letzteres läßt sich im vorliegenden Falle am ehesten ermitteln,

Wir machen zunächst die Annahme, daß die Ionengröße unabhängig von seiner Ladung sei. Unter dieser Voraussetzung wäre die Größenverteilung beider Ionenarten dieselbe, und der verschiedene Kurvenlauf wäre lediglich durch die verschiedene Ladung bedingt. Für die Lage der Maxima der Kurven gilt dann folgendes. Das Maximum von *A* liegt bei 40—45 Volt, jenes von *B* bei 175 Volt im Mittel, beträgt also auffallend genau das Vierfache des bei *A* liegenden Maximums und daraus schließen wir, daß ein negatives Ion die vierfache Ladung von dem des positiven, der Kurve *B* zugehörigen Ions ausmacht. Dementsprechend bestand der Ladungssprung der

positiven Ionen im Anwachsen jeder einzelnen Ladung auf den vierfachen Betrag.

Für die Richtigkeit dieser Überlegung gilt allerdings, daß die obige Annahme über die Unabhängigkeit der angelagerten Masse von der Ladung für das Maximum der Kurve auch Gültigkeit hat. Nun ist es aber sehr fraglich, ob die Ladung das Wachstum der Ionen nicht beeinflußt. Daß ein derartiger Einfluß zu erwarten ist, ist sogar wahrscheinlich. Die Tatsache, daß die Ionen geradezu bestrebt sind, sich mit angelagerter Masse zu umgeben, wie aus dem oben mitgeteilten Wachstum der größten Ionen hervorgeht, spricht dafür. Die Ladung dürfte eine die Vereinigung befördernde Nähewirkung auf die leitenden Kerne ausüben. Man würde danach annehmen, daß die Größenverteilung der Ionen nicht mit jener der neutralen Kerne identisch zu sein braucht. Die von S. Sachs nach der Kondensationsmethode bestimmten Kerndurchmesser von max. $1,4 \cdot 10^{-6}$ cm, im Mittel $7 \cdot 10^{-7}$ cm, reichen nicht an die größten bei künstlicher Kernbildung in Luft gemessenen Größen von bedeutend mehr als 10^{-6} cm heran.¹⁾

Nun liegt bereits ein Resultat auf experimenteller Grundlage über diese Frage vor. Franck und Westphal²⁾ machen die Aussage, daß die doppelte Ladung die doppelte Masse anlagere. Aus dem Unterschiede der Diffusionskoeffizienten bei intensiver Filterung der ionenhaltigen Luft schlossen sie analog Townsend, daß 9 Proz. der durch Röntgenstrahlen erzeugten positiven Ionen doppelt geladen seien; ihre Beweglichkeit wurde mit jener der einfach geladenen Ionen übereinstimmend gefunden. Sieht man zunächst ab von der Frage, ob die beobachtete Abnahme des Diffusionskoeffizienten wirklich auf das Vorhandensein doppelt geladener Ionen zurückzuführen ist, so würde gleichwohl der Schluß, daß die doppelte Ladung auch die doppelte Masse anlagere, auf Grund der experimentellen Ergebnisse Francks und Westphals nicht bindend sein können. Denn bei doppelter Ladung und gleicher Beweglichkeit, die man in obigem Falle zu etwa 1,5 cm/sec ansetzen

1) S. Sachs, Ann. d. Phys. 34. S. 469. 1911.

2) J. Franck und W. Westphal, Ber. Dtsch. Phys. Ges. 11. S. 154. 1909.

kann, würde mehr als doppelte Masse (etwa 2,3-fache Masse) für ein doppelt geladenes Ion sich ergeben. Sie würde bei geringerer Beweglichkeit, welche oben nicht ausgeschlossen scheint, von etwa 0,5 cm/sec, entsprechend Ionenradien von 10^{-7} cm, leicht das Drei- bis Vierfache der Masse des einfach geladenen Ions ausmachen¹⁾, wäre demnach mit der jeweiligen Beweglichkeit variabel. Daraus ersieht man deutlich, daß ein Anwachsen der Masse auf den doppelten Betrag aus den experimentellen Daten obiger Autoren schwerlich gefolgert werden kann. Auch der experimentelle Befund, daß kein Unterschied der Beweglichkeiten beider Ionenarten vorhanden war, läßt sich mit der Annahme doppelt geladener Ionen schwerlich vereinigen. Denn bei einfacher Massenproportionalität übertrifft die Beweglichkeit des doppelt geladenen jene des einfachen Ions. Sie würde in obigem Falle 1,8 cm/sec statt 1,5 cm/sec des für das einfach geladene Ion anzusetzenden Wertes betragen.²⁾

Es ist nun aber möglich, aus der vorliegenden Kurve Fig. 10 näheres über einen Einfluß der Ladung auf die Masse auszusagen. Entsprechend dem oben festgesetzten Ladungsverhältnis und auch mit Rücksicht auf die zur Bildung mehrfach geladener Ionen erforderliche hohe Energie machen wir die naheliegendste Annahme, daß die negativen Ionen der Kurve *A* mit 4, die positiven Ionen der Kurve *B* mit 1 Elementarquant beladen seien. Die in solchem Falle sich ergebenden Massen der größten im Gemisch vorhandenen Ionen sind in folgender Zusammenstellung enthalten.

Tabelle 6

Kurve	Quanten	$R \cdot 10^6$ cm	Verhältnis der Massen	äußerste Grenzen
<i>A</i>	4	2,80	$\frac{22}{4,9} = 4,5$	4,8
<i>B</i>	1	1,7		4,0

1) Die oben genau resultierende Masse läßt sich nicht angeben, da kein Zahlenwert für die vorhandene Beweglichkeit mitgeteilt wird. — Auch bei Beweglichkeiten von 10^{-8} cm/sec würden bei Annahme konstanter Beweglichkeit die 2,5—3-fache Masse resultieren.

2) Bei vierfacher Ladung würde die Beweglichkeit das 2,5-fache jener des einfach geladenen Ions betragen.

Das Verhältnis der Massen beider Ionenarten beträgt annähernd das Vierfache. Die Genauigkeit der Messung geht aus den in der Tabelle angegebenen Grenzen hervor. Die Beobachtungen liegen am Kurvenabstieg wenig dicht, besonders ist der Schnitt in Nähe von 300 Volt zwischen 280—310 Volt variabel. Die angelagerte Masse nimmt nach obigem Ergebnis proportional mit der Ladung des Ions zu. Würde man von der Annahme ausgehen, daß 8 bzw. 2 Elementarquanten vorlägen, so würde das Massenverhältnis im Mittel 4,6, mit den Grenzen 5,2 und 4,1, betragen.¹⁾ Auch in diesem Falle wäre annähernde Proportionalität vorhanden. Doch kommt diese Möglichkeit, wie im II. Teil auseinandergesetzt wird, nicht in Betracht. Es ist lediglich auf die für die Ermittlung einer solchen Massenproportionalität besonders günstigen Verhältnisse hinsichtlich konstanten Verhaltens von Temperatur, Feuchtigkeit, Lebensalter der Ionen, Konzentration und Wachstumsgeschwindigkeit der Kerngrößen im Falle der Phosphorionen zurückzuführen, daß obige Beziehung so quantitativ durchsichtig wird.

Scheinbar steht das erhaltene Resultat im Widerspruch zu der Annahme, welche oben für die Ermittlung des Ladungsverhältnisses zugrunde gelegt wurde, daß die Masse unabhängig von der Ladung sei. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Anlagerung der neutralen Kerne Zeit erfordert und kurz nach Erzeugung der Ionen ein Massenunterschied auch bei verschiedener Ladung kaum bemerkbar hervortreten kann. Je größer die Konzentration und Größe der Kerne, bzw. die Zahl der günstigen Stöße der Ionen mit den Kernen, um so eher wird ein solcher Unterschied hervortreten. Da, wie bemerkt, obige Messung in getrockneter Luft erfolgte, war die Kernkonzentration gering. Daher macht sich bei der im Maximum der Kurve entladenen Größe noch kein Massenunterschied bemerkbar. Die dem Maxima zugehörigen Beweglichkeiten betragen, bezogen auf ein Elementarquant, $3 \cdot 10^{-3}$ cm/sec, entsprechend einem Radius von $1,5 \cdot 10^{-6}$ cm. Das Ionenalter be-

1) Von der Wiedergabe der im Berichte (a. a. O.) noch mitgeteilten Daten wird abgesehen, weil ihre Genauigkeit gering ist (20 Proz.). Bei obigen Messungen kommt es darauf an, den günstigen Moment der Umladung in ausreichendem Maße zu verfolgen.

trägt 2 sec. Es ist bedeutend kürzer als jenes der größten vorhandenen Ionen (5 Sek.).

Es ist also ein für die Deutung der obigen Kurve besonders günstiger Umstand, daß der Einfluß der Ladung erst bei den größten vorhandenen Ionen deutlich zutage tritt. Aber auch diese sind noch im Wachsen begriffen, erst bei Radien von $4 \cdot 10^{-6}$ cm ab erfolgt die Anlagerung langsamer. Möglicherweise ist darauf die teilweise Abweichung von der genauen Massenproportionalität zurückzuführen.

Andererseits spricht ihr Nachweis, welcher ohne weiteres verständlich erscheint, unter Zugrundelegung obiger Ladungen auch für die richtige Wahl der Elementarquanten beider Ionenarten. Wir werden im folgenden und besonders im II. Teil dieser Arbeit weitere Anhaltspunkte auf verschiedenen Wegen für die Zahl der Elementarquanten gewinnen, welche bei den einzelnen Umladungen in Betracht kommen, mag auch in der oben getroffenen Festsetzung zunächst eine gewisse Willkür gesehen werden.¹⁾

Unter Zugrundelegung der erhaltenen Ergebnisse wollen wir die Frage behandeln, welche Ladung den oben nachgewiesenen, hohen Beweglichkeiten der kleinsten, negativen Ionen zukommt. Im Falle vierfacher Ladung stimmen die Radien noch bei $t = 6$ Sek. mit den positiven Größen überein, bei $t = 16$ Sek. beträgt der Radius $3 \cdot 10^{-7}$ cm, während jener des positiven Ions $2 \cdot 10^{-7}$ cm beträgt, wie aus Fig. 11 hervorgeht. Die Masse des negativen Ions würde demnach das 3,4fache jener des positiven Ions ausmachen. Der oben konstatierte Umstand, daß das Sichtbarwerden des Ladungseinflusses, je nach Feuchtigkeit und Kernkonzentration mehr oder weniger Zeit beansprucht, macht sich hier ebenfalls sehr deutlich be-

1) Bei Bestrahlung mit ultravioletem Licht nimmt nach Lenard und Ramsauer (Heidelberger Akademie 32. S. 22. 1910) die Ionenzahl stärker als proportional der Lichtintensität zu. Schwaches Licht erzeugt nur kleine Ionen, ihre Größen wachsen mit steigender Lichtintensität regelmäßig an, die Diffusion der Ionen wird dadurch verringert. Auf Grund obigen Resultats scheint dies verständlicher, da mit wachsender Kernzahl auch die angelagerte Zahl der neutralen Kerne wachsen muß. Die Größen der Ionen sind demnach nicht identisch mit den Größen der neutralen Kerne; nach beendeter Anlagerung übertreffen die Ionengrößen die Größen der Kerne.

merkbar. Die Messung erfolgte nämlich in feuchter Luft. Der Massenunterschied tritt daher ganz bedeutend eher zutage als in dem obigen Falle, wenn auch noch unvollständig bei $t = 16$ Sek., wobei das zugehörige Ionenalter etwa 0,3 Sek. beträgt und es ist auch erklärlich, daß bei $t = 6$ Sek. noch keine Andeutung vorhanden ist. — Im Falle sechsfacher Ladung ergeben sich Größen wie sie aus Fig. 11 hervorgehen. Bei $t = 16$ Sek. beträgt das Massenverhältnis das 5,4fache, wobei für die Massenausbildung die analogen Überlegungen

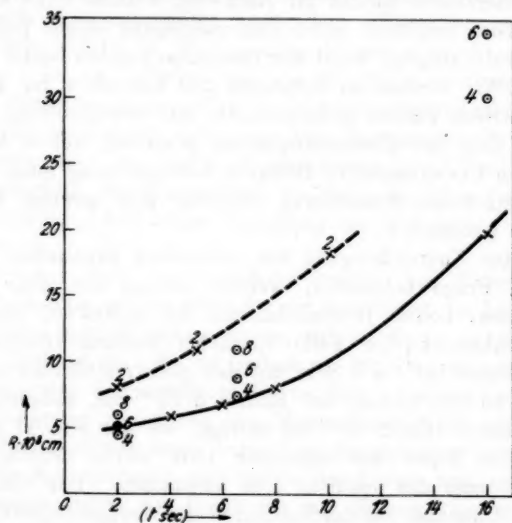


Fig. 11

gelten. Auch bei $t = 6$ sec macht sich bereits ein Einfluß der Ladung bemerkbar. — Die Möglichkeit, daß höhere Ladung vorliegen könnte, müssen wir aus Gründen, welche erst im folgenden II. Teil dieser Arbeit besprochen werden können, ausschließen.

Die Annahme, daß die positiven Ionen einfach geladen seien, erscheint berechtigt, wie sich noch in folgender Weise zeigen läßt. Im Falle zweifacher Ladung nämlich überträte ihre Größe (vgl. die in Fig. 11 eingezeichneten Punkte) bei $t = 2$ bzw. 6 sec sogar jene der negativen Ionen, wenn diese achtfach geladen wären. Eine solche Massenbeziehung stände

aber in völligem Widerspruch zu dem obigen Resultat über den Ladungseinfluß und wäre auch sonst in keiner Weise verständlich. Der Schluß, daß die positiven Ionen einfach geladen sind, wird zwingend, wenn wir im II. Teil zeigen, daß höchstens achtfach geladene Ionen erzeugt werden können.

Schließlich sei nochmals darauf hingewiesen, daß die gemachten Annahmen über die Zahl der Elementarquanten in gutem Einklang mit den diesem Abschnitt zugrunde liegenden Beobachtungen und den daraus gezogenen Schlüssen stehen.

Zusammenfassung der Ergebnisse

I. Die von Bloch und Harms ausgeführte Bestimmung der Beweglichkeiten der größten vorhandenen Ionen wird mit verbesserten Hilfsmitteln wiederholt. Der Entstehungsort der größten Ionen liegt unmittelbar am oxydierenden Phosphor. Eine Verschiedenheit der Beweglichkeiten beider Ionenarten wird zunächst nicht konstatiert. Die gemessenen Werte schwanken zum Teil erheblich und fallen bei gleichem Ionenalter vielfach größer als die von Harms bestimmten Werte aus, was auf den wechselnden Einfluß von Temperatur und Feuchtigkeit zurückzuführen ist. Das Wachstum der Ionen mit zunehmendem Alter ist deutlich verfolgbar. Eine exakte obere Größengrenze existiert nicht. Die maximalen Radien betragen bei dem Alter von 8 Sekunden 2 bis $4 \cdot 10^{-6}$ cm bei Annahme einfacher Ladungen. Bei Temperaturen oberhalb 20° macht sich deutlich Abnahme der angelagerten Masse bemerkbar.

Die Messung der Größenverteilung mit dem Doppelkondensator hatte ergeben, daß ein kontinuierlicher Bereich von Ionengrößen vorliegt. Daraus geht hervor, daß der Entstehungsort der Ionen nur teilweise am Phosphor liegen kann, sondern größtenteils im Luftstrome längs des Rohres, wie aus der Wachstumsgeschwindigkeit der großen Ionen hervorgeht. Die Messung der kleinsten, bei verschiedenem Alter vorhandenen Beweglichkeiten bestätigt obige Annahme. Maßgebend für das allmähliche Entstehen der Ionen im Luftstrome sind geringe Temperaturdifferenzen. Mit zunehmendem Ionenalter läßt sich die Abnahme der Beweglichkeit des positiven Ions von 1 cm pro sec auf 0,15 cm pro sec verfolgen. Dabei zeigt

sich, daß unter günstigen Umständen die Beweglichkeit des negativen Ions bedeutend größer ausfallen kann als jene des positiven Ions. Sie beträgt maximal etwa 6 cm pro sec, nimmt mit wachsendem Alter schnell ab und kommt bei hohem Alter dem für die positiven Ionen gefundenen Werte nahe. Mit Rücksicht auf die anderweitig vorliegenden Kenntnisse über unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeit beider Ionenarten bleibt nur der Schluß übrig, daß die negativen Ionen mehrfach geladen sind. Die Größen der positiven Ionen wachsen bei Annahme einfacher Ladung von $5 \cdot 10^{-8}$ cm mit zunehmendem Alter an. Über die Größen der negativen Ionen vergleiche Abschnitt IV.

II. Wie bekannt, findet durch Quarz und Gips hindurch keine Ionenbildung statt. Der experimentelle Befund von W. E. Downey, daß Phosphor durch Flußpat hindurch die Luft ionisiere, läßt sich nicht bestätigen. Aus den sonstigen vorliegenden experimentellen Daten über die Ionisierung von Luft durch Quarz und Flußpat hindurch würde zu entnehmen sein, daß keine Lumineszenz im Gebiet von 2000—1200° Å. vorhanden ist.

Es läßt sich auch auf andere Weise zeigen, daß kein lichtelektrischer Effekt in Frage kommt. Werden die Oxydationsprodukte von hoher zu niedriger Temperatur (von 40° auf 20°C) überführt, so findet in der Nähe von 20° in einer Entfernung von 20 bis 30 cm vom Phosphor sehr kräftige Ionenbildung statt, welche die am Orte des Phosphors vorhandene Intensität um ein Vielfaches übertrifft (vgl. Abschnitt I).

III. Der Wasserdampf beeinflusst den Oxydationsverlauf, wie bekannt, entscheidend. Nach Russell ist die Oxydationsgeschwindigkeit am größten bei Trocknung mit konzentrierter Schwefelsäure. Die Ionenmengen erreichen in diesem Falle ebenfalls einen Maximalwert, die vorhandene Zahl der Wassermoleküle beträgt 10^{14} bis 10^{15} pro ccm. Das Verschwinden von Feuchtigkeitsschichten auf der Oberfläche des Phosphors verursacht in erster Linie die Zunahme der Oxydationsgeschwindigkeit und der Ionenausbeuten. Es bestätigt sich, daß bei äußerster Trocknung die Ionenmenge bis zum gänzlichen Verschwinden abnimmt. Die Beobachtungen sprechen dafür, daß auch ohne Vorhandensein von Wasserdampf die

Oxydation erfolgen kann. Im übrigen übt der Wasserdampf eine katalytische Wirkung auf die Oxydation aus.

Es wird durch Vergleich der Ionenmengen bei kontinuierlichem und periodischem Leuchten nachgewiesen, daß getrockneter Phosphor im Dunkeln eine Oxydschicht bildet. Bei gleicher Temperatur beträgt die Intensität der Ionisation während einer Periode mehr als das Dreifache von derjenigen bei kontinuierlichem Leuchten. Dies wird in dem Sinne gedeutet, daß im Dunkeln ein Oxyd, wahrscheinlich Phosphortrioxyd, sich aufspeichert, welches bei genügender lokaler Temperaturerhöhung plötzlich unter Leuchten zu Phosphorpentoxyd oxydiert.

IV. Die oben bemerkte große Beweglichkeit der negativen Ionen wurde auf ihre mehrfache Ladung zurückgeführt. In folgendem werden weitere Einzelheiten über das Zustandekommen unterschiedlicher, mehrfacher Ladung mitgeteilt. Es zeigt sich, daß die Ladung der erzeugten Ionenmengen infolge geringer Temperatureinflüsse in ganzzahliger Weise sich ändert, veranlaßt durch sprunghafte Änderungen der Ladung jedes einzelnen Ions, wovon plötzlich die gesamte Ionenmenge ergriffen wird. Daraus wird auf Dissoziation eines bei der Oxydation entstehenden Produktes geschlossen, worauf auch der Umstand hinweist, daß die negativen Ionen vorwiegend mehrfach, die positiven Ionen vorwiegend einfach geladen auftreten. Bei Annahme einfacher Ladung für die positiven Ionen sind die negativen Ionen vier- bzw. sechsfach geladen, die positiven Ionen werden maximal vierfach geladen nachgewiesen. Aus dem folgenden II. Teil werden die Gründe genügend ersichtlich, welche die getroffene Wahl der Zahl der Elementarquanten rechtfertigen.

Die angelagerte Masse eines Ions nimmt, wie experimentell sich ergibt, proportional seiner Ladung zu. Dies bedeutet, daß eine anziehende Nähewirkung der Ionenladung auf neutrale, leitende Kerne vorhanden ist. Der Anlagerungsprozeß vollzieht sich entsprechend der Konzentration der neutralen Kerne allmählich, in feuchter Luft schneller als in getrockneter Luft.

München, Physikal. Institut der Technischen Hochschule,
Februar 1927.

(Eingegangen 21. Februar 1927)

2. Über den Querschnitt von Wasserstoff- und Stickstoffmolekülen gegenüber langsamen Elektronen; von Ernst Brüche

(Fortsetzung und Schluß)

Inhalt: Meßziel. — I. Meßmethode: 1. Die magnetische Kreismethode; 2. Schwierigkeiten der magnetischen Methode infolge der Änderung der Verteilungskurven bei Gaseinlaß; 3. Benutzung der Änderung der Verteilungskurven zu qualitativen Aussagen über den Charakter der Querschnittskurve; 4. Gesamte Versuchsanordnung. — II. Meßergebnisse: 5. Quantitative Querschnittskurve durch Messung mit zwei Käfigen bis zur unteren Grenze der Methode, $1,5 \sqrt{\text{Volt}}$; 6. Qualitativer Vorstoß bis $1 \sqrt{\text{Volt}}$ durch Folgerungen aus der Änderung der Verteilungskurven bei Gaseinlaß; 7. Genaue Verfolgung der Querschnittskurve bis $1 \sqrt{\text{Volt}}$ hinunter durch Messungen mit einem Käfig; 8. Zusammenfassung des Versuchsmaterials; 9. Vergleich der Ergebnisse mit der Literatur. — Zusammenfassung.

Meßziel

In dem ersten Teil dieser Arbeit¹⁾ hatte ich die Querschnittskurven von Wasserstoff und Stickstoff mitgeteilt, wie ich sie mit einer Anordnung erhalten hatte, die der von Hrn. Lenard²⁾ bzw. der von Hrn. H. F. Mayer³⁾ angewandten ähnlich war. Diesen Anordnungen ist im Gegensatz zu der magnetischen von Hrn. Ramsauer⁴⁾ die *geradlinige* Strahlführung eigentümlich.⁵⁾

1) E. Brüche, Über den Querschnitt von Wasserstoff- und Stickstoffmolekülen gegenüber langsamen Elektronen, Ann. d. Phys. 81. S. 537. 1926. Im folgenden wird diese Arbeit kurz als „Ann. I“ bezeichnet.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. S. 714. 1903.

3) H. F. Mayer, Ann. d. Phys. 64. S. 451. 1921.

4) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 64. S. 513. 1921.

5) Hingewiesen sei auch auf die kürzlich von Hrn. Rusch angegebene longitudinal-magnetische Methode (M. Rusch, Ann. d. Phys. 80. S. 707. 1926). Es erübrigt sich, in diesem Zusammenhange auf die neue Methode genauer einzugehen, da mit ihr erst einige Probemessungen ausgeführt worden sind.

Speziell bei meiner Anordnung durchquerte ein durch eine Reihe Kreisblenden von 2 mm Durchmesser definierter Elektronenstrahl einen ~ 36 mm tiefen Durchgangskäfig und gelangte dann in den Auffangkäfig. Aus der Intensität, welche beim Anschalten beider Käfige (Anfangsintensität) und der, welche beim Anschalten des hinteren Käfigs allein (Endintensität) gemessen wurde, wurde der Querschnitt nach dem Lenardschen Absorptionsgesetz errechnet. Die erhaltenen Querschnittskurven für Wasserstoff und Stickstoff zeigten beide ein Maximum unter $2\sqrt{\text{Volt}}$. Stickstoff zeigte noch ein zweites sehr flaches Maximum bei $\sim 4,2\sqrt{\text{Volt}}$.

Diese Ergebnisse standen mit einem Teil der älteren Messungen in erheblichem Widerspruch.¹⁾ Es war daher, wie es auch schon in „Ann. I“ erwähnt wurde²⁾, in Aussicht genommen worden, diese Ergebnisse mit der bekannten magnetischen Methode Hrn. Ramsauers nachzuprüfen und die Kurven — was bisher nicht gelungen war — auch unterhalb $2\sqrt{\text{Volt}}$ quantitativ festzulegen. Über die so erzielten Resultate soll in dieser Arbeit berichtet werden.

Das Ziel der Untersuchung sei nochmals im einzelnen präzisiert³⁾:

1. Nachprüfung des *allgemeinen Kurvenverlaufs* wegen prinzipieller Unterschiede zwischen Hrn. Mayers und meinen Kurven.

2. Nachprüfung der *Absoluthöhe* der Kurven bei Geschwindigkeiten über $2\sqrt{\text{Volt}}$ wegen gewisser Differenzen in der Höhenlage meiner Kurven gegenüber den von Hrn. Brode⁴⁾ nach einer vereinfachten magnetischen Methode ermittelten Teilen der Wasserstoff- und Stickstoffkurve.

3. Genauere Untersuchung des *Anfangsverlaufs* zwischen 2 und $1\sqrt{\text{Volt}}$, bei welchem die von mir benutzte Methode bei beiden Gasen ein Querschnittsmaximum — jedoch nur qualitativ — gegeben hatte.

1) Vgl. Literaturübersicht „Ann. I“, Abschnitt 10, S. 561.

2) „Ann. I“, S. 538. Anm. 3.

3) Außerdem liefern die magnetischen Messungen im transversalen Magnetfeld Material zu der von Hrn. Rusch aufgeworfenen Frage (a. a. O.).

4) R. B. Brode, Phys. Rev. 25. S. 636. 1925.

Ganz allgemein ist zu bemerken, daß die nach den verschiedenen Methoden gemessenen Kurven prinzipiell durchaus nicht identisch sind. So bestand z. B. das Ziel der Ramsauerschen Arbeit von 1921¹⁾ direkt darin, die Unterschiede zwischen dem absorbierenden Querschnitt in der Lenardsschen Definition und dem gesamten wirksamen Querschnitt (Wirkungsquerschnitt) festzustellen. Es scheint jedoch nach den bisherigen Messungen innerhalb der Versuchsfehler Kurvengleichheit zu bestehen, zum mindesten ist der Kurvencharakter in beiden Fällen der gleiche.

Bei den ersten Untersuchungen vorliegender Arbeit zeigte sich, daß die Schwierigkeiten bei der quantitativen Verfolgung der Querschnittskurve ins Gebiet unter $2\sqrt{\text{Volt}}$ über Erwarten groß wurden. Es war daher notwendig, die magnetische Methode in besonderen, sonst ungebräuchlichen Formen zu benutzen, die zu diesem Zweck ausgearbeitet wurden.

I. Meßmethode

1. Die magnetische Kreismethode

Es gelingt ohne allzu große Schwierigkeit, einen Elektronenstrahl dadurch in seiner *Richtung* zu definieren, daß man ihn durch eine Anzahl Blenden schickt, wie ich es z. B. in „Ann. I“ getan hatte. Anders ist es mit der Geschwindigkeit des Strahls, indem man bei der geradlinigen Strahlführung auf die natürliche Geschwindigkeitsvariation von etwa 1 Volt, wie sie bei der licht- oder glühelektrischen Emission vorhanden ist, angewiesen ist. Bei hohen Strahlgeschwindigkeiten (20 Volt), die durch Anwendung hoher Beschleunigungsfelder erzielt werden, ist diese natürliche Verteilung der wirklichen Strahlgeschwindigkeiten um den Mittelwert prozentual gering. Je weiter man jedoch zu kleinen Geschwindigkeiten kommt, um so verwaschener wird die Strahlgeschwindigkeit und um so ungenauer werden dadurch die mit solchen Strahlen gemessenen Querschnittswerte, namentlich wenn es sich darum handelt, Maxima von geringer Geschwindigkeitsbreite quantitativ festzulegen.

Die Unabhängigkeit von dieser anfänglichen Geschwindigkeitsvariation läßt sich herab bis zu den kleinsten Geschwindig-

1) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 64. S. 513. 1921; im besonderen S. 515, 516.

keiten, wie es Hr. Ramsauer¹⁾ gezeigt hat, durch Anwendung eines zu den Elektronenbahnen senkrechten magnetischen Feldes erzielen. Zu diesem Zwecke werden die Elektronen gewünschter Geschwindigkeit aus der natürlichen Geschwindigkeitsverteilung mittels des geeignet gewählten magnetischen Feldes in einen Kreis gebogen, der durch Blenden festgelegt ist. Auch hier tritt eine Geschwindigkeitsvariation auf, welche aber nur durch die Breite der Blenden bedingt ist und mit diesen prinzipiell beliebig klein gemacht werden kann.

Diese magnetische Methode hat für die Querschnittsmessung noch den weiteren Vorteil, daß alle irgendwie in ihrer Bahn durch Gasmoleküle beeinflussten Elektronen aus dem Strahl sofort ausgeschieden werden, und daß so eine sehr klare Definition des zu Messenden im Sinne des von Hrn. Ramsauer eingeführten Wirkungsquerschnitts möglich ist.

Zur quantitativen Querschnittsmessung ist diese Methode bisher in zwei verschiedenen Ausführungsformen verwandt worden.

Bei der ersten ursprünglichen Ausführungsform¹⁾ sind die beiden Käfige *nebeneinander* angeordnet und die Elektronen haben demzufolge zwei getrennte Kreiswege mit verschiedenen Krümmungsradien, aber gleicher Ausgangsrichtung von der Zinkplatte aus zu durchlaufen, denen zwei verschiedene Magnetfeldstromstärken entsprechen. Bei der zweiten späteren Ausführungsform²⁾ sind die beiden Käfige *hintereinander* angeordnet, so daß der Bahnradius für beide Käfige der gleiche und damit auch die Magnetfeldstromstärke prinzipiell die gleiche ist.

Ein Meßkästchen der zuletzt genannten Anordnung — und zwar das von mir in dieser Arbeit benutzte, das später noch ausführlicher beschrieben werden wird — ist in Fig. 1 dargestellt worden. *Z* stellt die Zinkplatte dar, die in Richtung des Pfeiles durch einen Schlitz in der äußeren Hülle mit ultravioletttem Licht bestrahlt wird. Zwischen dieser Platte und der ersten Blende *S*₁ wird beschleunigt. Aus der Elektronenintensität, die in beide Käfige *V* und *H*, und derjenigen, die noch in den Käfig *H* allein gelangt, läßt sich bei Kenntnis des Druckes usw. der Querschnitt ausrechnen.

1) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 45. S. 1000. 1914.

2) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 64. S. 513. 1921.

Die Ausführungsform mit zwei nebeneinandergeschalteten Käfigen hat wegen ihrer kürzeren Wege den Vorteil größerer Intensität und gestattet es so, noch Meßpunkte etwas unter $1\sqrt{\text{Volt}}$ zu erhalten. Die Anwendung eines Beschleunigungsfeldes ist dagegen bei ihr nicht ohne weiteres möglich. Ich

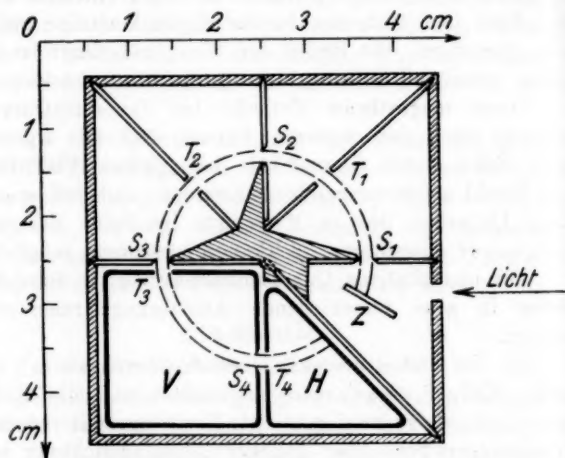


Fig. 1 Das Meßkästchen

habe daher für meine Messungen diejenige mit hintereinandergeschalteten Käfigen benutzt und habe meine Kurven durch Anschluß an den von Hrn. Ramsauer bei Wasserstoff und Stickstoff gemessenen Punkt unter $1\sqrt{\text{Volt}}$ ergänzt.

2. Schwierigkeiten der magnetischen Methode infolge der Änderung der Verteilungskurven bei Gaseinlaß

In diesem Abschnitt sollen Schwierigkeiten der magnetischen Methode, welche durch die verschiedene Lage der Verteilungskurvenmaxima und ihre (ungleich große) Verschiebung bei Gaseinlaß bedingt sind, unter dem Gesichtspunkte einwandfreier Auswertung der Messungen diskutiert werden. Das geschieht insofern ausführlich, als sich aus dieser Fehlerbetrachtung von zunächst nur sekundärem Interesse eine qualitative Methode zur Aufsuchung steiler Maxima unter $2,5\sqrt{\text{Volt}}$ entwickeln läßt. Gerade in diesem Gebiet aber ist eine Ergänzung der bei

Wasserstoff und Stickstoff besonders schwer anwendbaren quantitativen Methode erwünscht.¹⁾

Analysiert man einen Elektronenstrahl, dessen Geschwindigkeit man durch geeignetes Aufladen der Zinkplatte gewählt hat, dadurch, daß man die in den Käfig gelangende Elektronenintensität als Funktion der Feldstromstärke mißt, so erhält man die „Verteilungskurve“ des Strahls. Das Maximum dieser

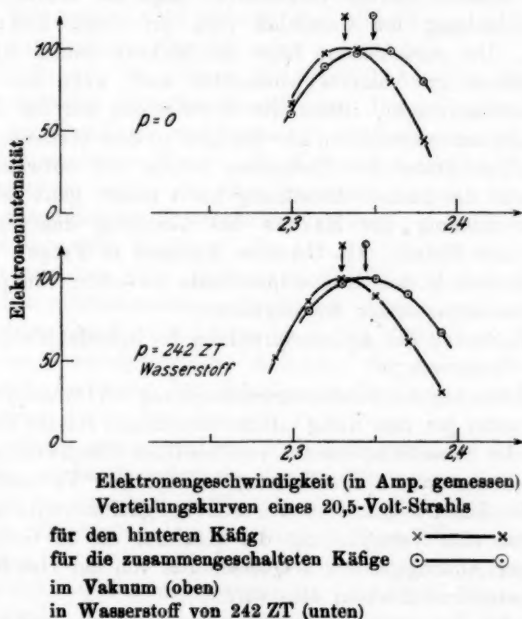


Fig. 2

Kurve gibt die Geschwindigkeit der im Strahl am meisten vertretenen Elektronen an. Experimentell zeigt sich nun, daß erstens die Maxima der Verteilungskurven für beide Käfige

1) Die Betrachtungen dieses und des nächsten Abschnittes, die für den, der diesem Spezialgebiet ferner steht, nur mit Anstrengung lesbar sein dürften, konnten in dieser Arbeit nicht übergangen werden. Dieser Leser kann jedoch die beiden Abschnitte überschlagen, da in der Abfassung der übrigen Abschnitte, welche die experimentellen Ergebnisse bringen, auf diese Möglichkeit Rücksicht genommen wurde.

nicht genau bei der gleichen Stromstärke, d. h. gleicher Geschwindigkeit liegen und daß zweitens sich diese Maxima bei Gaseinlaß verschieben. Ein Beispiel dafür gibt Fig. 2, in welcher Verteilungskurven über einem sehr gezerzten Abszissenmaßstab bei Unterdrückung des Nullpunktes aufgetragen sind, und zwar im oberen Teil die Vakuumkurven, im unteren die im Wasserstoff von 242 ZT¹⁾ erhaltenen Kurven.

Die Gründe für die verschiedene Lage der Maxima und die Verschiebung bei Gaseinlaß sind prinzipiell nicht die gleichen. Die verschiedene Lage der Maxima beider Käfige, welche schon im Vakuum beobachtet wird, kann nur *geometrischer* Natur sein, indem die Orientierung der bei dieser Anordnung unvermeidlichen vier Blenden zu dem mathematisch genauen Bahnkreise der Elektronen infolge der notwendigen Einfachheit der ganzen Anordnung nicht immer ganz gelingt. Die Verschiebung der Maxima bei *Gaseinlaß* dagegen ist *physikalischer* Natur. Als Ursachen kommen in Frage:

- a) Änderung des Kontaktpotentials zwischen Zinkplatte und gegenüberstehender Messingfläche;
- b) Änderung der Anfangsverteilung der lichtelektrisch ausgelösten Elektronen;
- c) Änderung der Strahlzusammensetzung bei Durchquerung des Gasraums bis zum Käfig infolge verschieden starker Beeinflussung der Strahlkomponenten verschiedener Geschwindigkeit.

Die letztgenannte Erscheinung bedingt eine Veränderung der in den Käfigen gemessenen Geschwindigkeitsverteilung, im besonderen eine Verschiebung der Maxima, die in Gebieten erheblicher Abhängigkeit des Querschnitts von der Geschwindigkeit besonders merkbar sein wird.²⁾

Bei der Messung muß natürlich diesen Lagenverschiedenheiten der Maxima für beide Käfige und ihren Verschiebungen

1) ZT = $\frac{1}{10\,000}$ mm Quecksilbersäule.

2) Der Gaseinfluß kann auch noch in anderer Weise hervortreten, indem er die Geschwindigkeitsverteilung zwischen Zinkplatte und *erster* Blende beeinflusst. Dieser Einfluß ist an sich, entsprechend der kurzen Flugstrecke, sehr klein und fällt hier als Fehlerquelle insofern ganz heraus als er die Kurven beider Käfige gleichmäßig beeinflusst. Bei seiner Berechnung hätte man auf die Verschiedenheiten der Elektronengeschwindigkeit beim Austritt aus der Zinkplatte und auf die verschieden langen Wege Rücksicht zu nehmen.

bei Gaseinlaß Rechnung getragen werden, und zwar in zweifacher Weise:

- α) bei der Festlegung der Strahlgeschwindigkeit;
- β) bei der Ermittlung der Intensität.

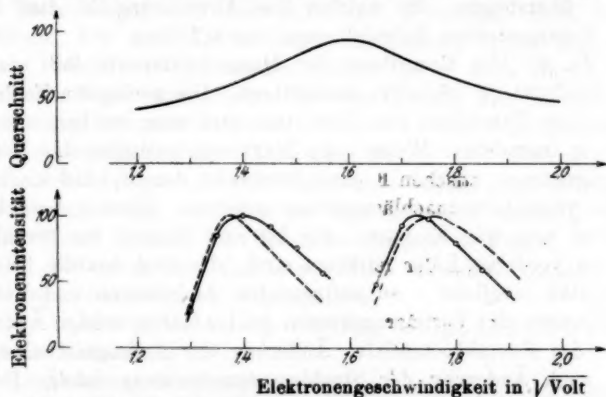
Zu α): Zur Festlegung der Strahlgeschwindigkeit genügt es vollständig, zwischen den differierenden Stromstärken der Maxima im Vakuum das Mittel zu nehmen, da die Lagenverschiedenheiten selbst in den ungünstigsten Fällen 2 Proz. nicht übersteigen. So beträgt die Abweichung in dem in Fig. 2 dargestellten Beispiel sogar nur 0,7 Proz.

Zu β): Die Ermittlung der Querschnittswerte läßt sich nicht vollständig fehlerfrei durchführen. Die geringsten Fehler (meist nur Bruchteile von Prozenten) wird man machen, wenn man in irgendeiner Weise¹⁾ die Maximalintensitäten der Verteilungskurven vergleicht ohne Rücksicht darauf, daß sie zu etwas verschiedenen Stromstärken gehören. Hierbei berücksichtigt man alle Einflüsse, die bis zum Eintritt des Strahls in den vorderen Käfig wirksam sind. Es sind das die beim Gaseinlaß möglicherweise auftretenden Änderungen und Verschiebungen der Verteilungskurven beider Käfige infolge Änderung des Kontaktpotentials, Änderung der Anfangsverteilung und auch Änderung der Strahlzusammensetzung infolge Beeinflussung durch das Gas auf dem Wege bis zum ersten Käfig. Nicht erfaßt wird die Kurvenverschiebung durch verschieden starke Beeinflussung der Strahlenkomponenten durch das Gas im Durchgangskäfig, da dieser Einfluß nur für den hinteren Käfig gilt. Der hierdurch bedingte Fehler wird um so größer, je größer die Änderung des Wirkungsquerschnitts im Bereich der Verteilungskurve ist. Merkliche Werte könnte dieser Fehler möglicherweise annehmen, wenn der Querschnitt im Gebiet sehr kleiner Geschwindigkeiten unterhalb $2,5 \sqrt{\text{Volt}}$ sehr starke Geschwindigkeitsabhängigkeit zeigt. Es ist dann die Breite der Verteilungskurve nicht mehr gegenüber der Absolutgeschwindigkeit vernachlässigbar.

Um die Größe des Fehlers in diesem Gebiet für den wirk-

1) Analoge Fehlerbetrachtungen wurden auch von Hrn. Ramsauer durchgeführt. Sie ergaben eine für die damaligen Messungen besonders bequeme Möglichkeit des Fehlerausgleichs, die ebenfalls auf einen Vergleich der Maxima hinauskommt.

lichen Versuch abschätzen zu können, seien zwei besonders ungünstige Fälle aus meinen Stickstoffmessungen durchüberlegt. Es sei dazu das sehr steile erste Maximum der Stickstoffquerschnittskurve als schon bekannt vorausgesetzt. In dem oberen Teil der Fig. 3 ist es idealisiert über einem stark auseinander gezerzten Abszissenmaßstabe dargestellt. Darunter ist links eine Vakuumverteilungskurve für den vorderen Käfig gezeichnet (o), die mit ihrem Maximum an der Stelle stärkster



Einfluß der Querschnittsabhängigkeit auf die Verteilungskurve.
 Idealisierte Querschnittskurve des Stickstoffs —————
 Experimentelle Verteilungskurve im Vakuum bei zusammen- —○—○—
 geschalteten Käfigen
 Errechnete Verteilungskurve im Stickstoff von 100 ZT für den — — —
 hinteren Käfig

Fig. 3

Neigung des ansteigenden Astes der Wirkungsquerschnittskurve liegt. Unter der für das Resultat belanglosen Annahme idealer geometrischer Verhältnisse würde man in einem Gase mit konstanten Querschnittswerten die gleiche Kurve am hinteren Käfig wiederfinden. Anders in diesem Falle, wo der Querschnitt stark ansteigt. Durch Rechnung erhält man die gestrichelt eingezeichnete Gasverteilungskurve für 100 ZT, die wieder auf gleichen Maximalwert 100 reduziert ist.¹⁾ Vergleicht man nun bei

1) Die Reduktion der Gaskurve auf 100 wurde vorgenommen, da die Unterschiede zwischen Vakuum- und Gaskurve sonst nicht hervortreten würden. Die Absoluthöhe wäre in unserem ersten Beispiel 35 Proz. der eingetragenen Werte; in dem zweiten 27 Proz.

der Querschnittsbestimmung nicht, wie es in diesem Idealfalle — natürlich unter Berücksichtigung der Absolutwerte — berechtigt wäre, den Maximalwert der Vakuumkurve mit dem darunter liegenden Werte der Gaskurve, sondern die beiden Maximalwerte, so erhält man eine um 4,5 Proz. gefälschte Gasintensität. Das entspricht in unserem Falle einem Werte des Querschnitts, welcher rund 5 Proz. zu klein ist. Ganz entsprechend findet man für die andere in Fig. 3 eingezeichnete Verteilungskurve, deren Maximum gerade in der Mitte des wieder absteigenden Astes der Querschnittskurve liegt, eine um 4,5 Proz. gefälschte Gasintensität und einen Fehler von rund 4 Proz. in dem Querschnittswerte. Berücksichtigt man, daß die Fehlergrenze der Messung in diesem besonders schwierigen Gebiet an sich nicht klein ist, so wird man sogar hier diesen systematischen Fehler gegenüber den sonstigen Fehlern als durchaus vernachlässigbar bezeichnen. Will man ihn jedoch berücksichtigen, so kann man es leicht durch Reduktion der Punkte nach der fehlerhaften Querschnittskurve tun.

3. Benutzung der Änderung der Verteilungskurven zu qualitativen Aussagen über den Charakter der Querschnittskurve

In dem vorhergehenden Abschnitt wurde die Veränderung der Verteilungskurven bei Gaseinlaß diskutiert, welche mehr oder minder stark auftreten muß, wenn die Querschnittskurve im Geschwindigkeitsbereiche der Verteilungskurve eine Geschwindigkeitsabhängigkeit hat. Es zeigte sich, wie es aus Fig. 3 sehr deutlich zu erkennen war, daß bei einer Neigung der Querschnittskurve über den ganzen Bereich der Verteilungskurve eine Verschiebung des Maximums nach der Seite kleinerer Querschnitte resultiert.

Diese Erscheinungen, welche zunächst nur unter dem Gesichtspunkte von Fehlermöglichkeiten bei absoluten Querschnittsmessungen behandelt wurden, gewinnen insofern ein neues Interesse, als sie die Entwicklung einer Qualitativmethode gestatten.

Die Anwendung qualitativer Methoden unter $\sim 2\sqrt{\text{Volt}}$ ist aber, wie es sich im Laufe der Untersuchung zeigte, bei Wasserstoff und Stickstoff unumgänglich, da die quantitative

Methode bei diesen Gasen beim Unterschreiten von $2\sqrt{\text{Volt}}$ schnell an Leistungsfähigkeit verliert. Der Grund hierfür ist in der Hauptsache der Intensitätsmangel, welcher für den hinteren Käfig besonders stark auftritt. Bei meinen Messungen war dieser Intensitätsmangel besonders unangenehm, da der Querschnitt von Wasserstoff und Stickstoff bei kleinen Geschwindigkeiten gegenüber den Edelgasquerschnitten sehr groß ist. Dazu kommt besonders bei Stickstoff die starke Geschwindigkeitsabhängigkeit gerade in diesem Gebiet. Es war

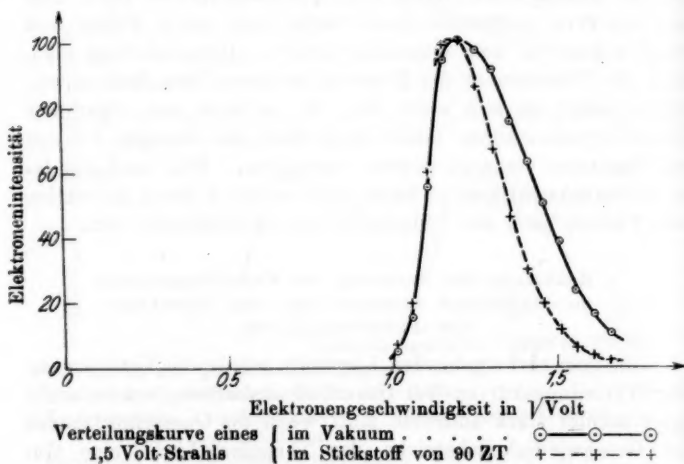


Fig. 4

daher nicht mehr möglich, mit einer Anordnung der benutzten Form so weit, wie es Hrn. Ramsauer bei den Edelgasen gelungen war, mit den qualitativen Messungen vorzudringen, sondern nur bis $\sim 1,5\sqrt{\text{Volt}}$.

Die erste von mir angewandte Qualitativmethode, die ihre Grundlage in den Betrachtungen des vorigen Abschnittes hat, besteht darin, aus der Gestaltsänderung der Verteilungskurven bei Gaseinlaß Schlüsse auf den Gang der Querschnittskurve zu ziehen. Ein Beispiel dafür zeigt Fig. 4, in der unter Verwendung der zusammengeschalteten Käfige die Vakuumkurve eines mit 1,5 Volt beschleunigten Strahl (—○—○—) mit

der auf gleiche Höhe reduzierten Stickstoffkurve bei 90 ZT (- + - - + -) aufgetragen ist. Die einfachste Erklärung dafür, daß die Gaskurve an der rechten Seite erheblich unter der Vakuumkurve liegt, wird die Annahme sehr großer Querschnittswerte in diesem Gebiet sein.

Derartige Schlußweisen sind zuerst von Hrn. Ramsauer benutzt worden und zwar in seiner ersten Querschnittsarbeit¹⁾, bei welcher eine Beschleunigung der Elektronen nicht möglich war. Er konnte so im Anschluß an einen direkt gemessenen Punkt bei Argon, Wasserstoff und Stickstoff wenigstens eine Aussage über den sich beiderseitig anschließenden Kurventeil machen. Die weitere Benutzung dieser Meßart erfolgte auch in den späteren Arbeiten nicht, bei denen eine Beschleunigung der Elektronen möglich war, da die in diesen Arbeiten benutzte Quantitativmethode zu so gutem Erfolge führte, daß die Entwicklung einer Qualitativmethode überflüssig war. Infolge der erhöhten Meßschwierigkeiten bei Wasserstoff und Stickstoff habe ich diese Meßart wieder aufgegriffen und weiter ausgebaut.

Der im obigen Sinne durchgeführte Vergleich zweier Verteilungskurven gestattet zunächst nur genauere Aussagen über den Kurvenverlauf in einem sehr kleinen Bereiche. Verschiebt man aber das Verteilungskurvenpaar ein wenig durch Erhöhung der Strahlgeschwindigkeit, so wird man dem ersten Bereich einen zweiten angliedern können und so fort, so daß schließlich Aussagen über den gesamten Verlauf der Querschnittskurve gemacht werden können. Abgesehen von der unmittelbaren Anschaulichkeit, gewinnt man durch diese Verschiebung der Verteilungskurven eine besondere Kontrolle der Schlüsse dadurch, daß man z. B. ein Querschnittsmaximum nicht nur an der Gaskurve der entsprechenden Geschwindigkeit unmittelbar findet, sondern auch in Andeutung an den absteigenden Ästen beiderseitig aufgenommenen Verteilungskurven. Durch die Aufnahme einer ganzen Reihe solcher Kurvenpaare wird man auch die durch eventuell auftretende Änderung des Kontaktpotentials usw. entstandene Verschiebung, die man irrtümlich als eine besonders starke Beeinflussung an einer Seite

1) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 64. S. 584. 1921.

deuten könnte, leicht in ihrer wahren Ursache erkennen, da diese Verschiebung durchgehend bei allen Gaskurven im gleichen Sinne vorhanden ist.

Über die Durchführung dieses Gedankenganges im einzelnen an dem praktischen Beispiel des Stickstoffs vgl. Abschnitt 6.

4. Gesamte Versuchsanordnung

Für die Messungen konnte der allgemeine Aufbau von „Ann. I“ in im wesentlichen ungeänderter Form benutzt werden. Es gelten daher die gleichen Angaben wie dort über Pumpe, Druckmesser, Kühlung, Gaseinlaß, Strahlungsquelle und Erdfeldkompensation. Zu beschreiben sind nur: der eigentliche Versuchsapparat, sein Magnetfeld und gewisse Änderungen an der Elektrometeranlage.

a) *Versuchsapparat.* In die Versuchsröhre von „Ann. I“ war der für diese Arbeit neu angefertigte Versuchsapparat eingesetzt worden. Er war aus möglichst gleichartigem Messing hergestellt. Das maßstäbliche Schema des Meßkästchens wurde in Fig. 1 gegeben. Die Ableitungen der Käfige zum Elektrometer sitzen unter den Käfigen und sind daher nicht zu sehen. Die Daten des Apparates waren folgende:

Kreisdurchmesser bis Spaltmitte: 23,2 mm; also $\varphi = 11,6$ mm.

Breite der Spalte: S_1, S_2, S_3, S_4 , die den Strahl in seiner Bahn begrenzten, 1,2 mm.

Breite der übrigen Spalte T_1, T_2, T_3, T_4 , die abgelenkte Elektronen abschirmen bzw. die Käfige abschließen: 1,5—2,5 mm
Höhe der Spalte 10 bzw. 11 mm.

Unter den kleineren Veränderungen gegenüber dem Versuchsapparat von Hrn. Ramsauer ist besonders ein mit Schlitz versehenes Glimmerplättchen zu erwähnen, welches außer der Zinkplatte alle übrigen Teile des Versuchsapparates vor dem ultravioletten Licht der Lampe schützte. Diese kleine Vorrichtung war neben der sehr sorgfältigen Dichtung des Raumes, in dem sich die Zinkplatte befand, der Grund dafür, daß keine „falschen“ Elektronen in die Käfige gelangten.

b) *Magnetfeld.* Das Magnetfeld wurde durch zwei mittels vier Messingstangen fest miteinander verbundenen Spulen erzeugt, deren Achse mit der der Elektronenbahnen in Übereinstimmung gebracht wurde. Der mittlere Durchmesser der

Spulen betrug 12 cm, der direkte Abstand 7,5 cm, während die Länge der Spulen je 3,5 cm war. Auf jeder Spule waren 85 Windungen starken Kupferdrahtes aufgewickelt. Das so erhaltene Magnetfeld war, wie es eine besondere Untersuchung zeigte, im Bereich des Elektronenbahnkreises sicher bis auf 2 Proz. homogen.

Für die Eintragung der Versuchspunkte ist die genaue Kenntnis der Elektronengeschwindigkeit in cm/sec oder auch in $\sqrt{\text{Volt}}$ ¹⁾ sehr wichtig. Diese Geschwindigkeit des durch ein Magnetfeld in einen Kreis gebogenen Elektronenstrahls ist — wie bekannt — dem Magnetfeld und im vorliegenden Falle also der Stromstärke proportional. Sie läßt sich demnach aus der Stromstärke bei Kenntnis des Proportionalitätsfaktors genauer errechnen als sie durch die Wurzel aus der Beschleunigungsspannung in Volt gegeben würde, welcher Wert nur eine sehr rohe Annäherung wegen des unberücksichtigten Kontaktpotentials und der Anfangsverteilung darstellen wird. Die Bestimmung dieses Proportionalitätsfaktors kann auf zweierlei Weise geschehen. Erstens ergibt sich sein Wert durch Rechnung aus den Eichdaten des Magnetfeldes unter Benutzung des Elektronenbahnradius der Apparatur. Zweitens kann man den Faktor durch einen direkten Vergleich zwischen Stromstärke und Beschleunigungsspannung erhalten, wobei man durch die geeignete Benutzung sehr vieler Wertepaare die Nebeneinflüsse (Kontaktpotential usw.) berücksichtigen kann.

Bei meiner Untersuchung habe ich den Faktor nach beiden Möglichkeiten bestimmt, wobei sich eine Differenz von einigen Prozenten zeigte. Ausgehend von der Erwägung, daß der sich *unmittelbar* aus den Messungen selbst ergebende Wert der genauere sein müsse, indem er auch irgendwelche kleine Verkantungen des Meßkästchens gegenüber der Magnetfeldrichtung berücksichtigt, wurde der so ermittelte Faktor für die Errechnung der maßgeblichen Strahlgeschwindigkeit benutzt. Aus dem zuletzt genannten Grunde bestimmte ich ihn auch oftmals neu, indem Gruppen zeitlich unmittelbar aufeinander folgender Messungen, zwischen denen kein Auseinandernehmen der Apparatur oder Verrücken der Magnetspulen stattgefunden hatte, zusammengefaßt wurden.

1) $1 \sqrt{\text{Volt}} = 0,595 \cdot 10^8 \text{ cm/sec.}$

Bei der Bestimmung des Faktors mittels einer graphischen Methode ergab sich außerdem die mittlere Anfangsgeschwindigkeit des Elektronenstrahls zu rund $-0,5$ Volt. Daraus war auf ein hohes, die Elektronen zurückhaltendes Kontaktpotential von der Größenordnung ein Volt zu schließen.

c) *Elektrometer*. Um sich von den unangenehmen Korrekturenrechnungen für die gegenseitige Influenzierung der beiden Elektrometer frei zu machen, wurde nur ein Elektrometer benutzt. Die hierdurch bedingte Verlängerung der Meßzeit konnte dadurch wieder ausgeglichen werden, daß an Stelle des üblichen Quadrantelektrometers ein Fadenelektrometer nach Lutz-Edelmann bei 100 bis 500 skt/Volt Empfindlichkeit benutzt wurde. Die Benutzung eines so unempfindlichen Instrumentes war teils infolge seiner geringen Kapazität, teils infolge einer besonders sorgfältigen Einstellung der Zinkplatte möglich. Größe der Empfindlichkeit und Proportionalität zwischen Ausschlag und angelegter Prüfspannung konnte jederzeit sehr schnell nachgeprüft werden.

Zur Umschaltung der Käfige ohne Zeitverlust war ein Quecksilberumschalter auf Bernsteinfüßchen in die Elektrometerleitung eingebaut worden, der von außen durch Umlegen eines Hebels, welcher mit dem Schalter durch Schnurzug in Verbindung stand, betätigt werden konnte. Eine weitere Beschleunigung der Messungen wurde durch die Verteilung der Arbeit auf zwei Beobachter erzielt.

Bezüglich der allgemeinen Fehlerquellen bei den Messungen und deren Beseitigung gilt ähnliches wie in der Arbeit Hrn. Ramsauers.

II. Meßergebnisse

5. Quantitative Querschnittskurve durch Messung mit zwei Käfigen bis zur unteren Grenze der Methode, $1,5 \sqrt{\text{Volt}}$

Für die Hauptversuche in dem Geschwindigkeitsgebiet zwischen $2,5$ und $7,0 \sqrt{\text{Volt}}$ wurde eine Ableitungsmethode¹⁾ angewandt, welche für die Bestimmung der Maxima geradezu das Gegebene ist. Dazu war das Fadenelektrometer über einen hochohmigen Krügerwiderstand mit der Erde verbunden

1) Nähere Beschreibung z. B. H. L. Bronson, Phil. Mag. 11. S. 143. 1906.

worden. Beim langsamen Steigern der Stromstärke zeigte der Elektrometerfaden ebenfalls einen wachsenden Ausschlag, bis nach Überschreitung des Intensitätsmaximums wieder Rückgang eintrat. Die Maximalausschläge wurden bei jedem Versuch mehrfach im Vakuum und im Gas bestimmt. Die Möglichkeit der Anwendung dieser die Versuche sehr vereinfachenden Meßart war durch die starke Elektronenintensität in diesem Geschwindigkeitsgebiet und durch die praktische Trägfähigkeit des Elektrometers gegeben. Diese Meßart beeinflusst die Genauigkeit der Messungen ebenfalls günstig, indem die Zeitspanne zwischen der Bestimmung des Vakuum- und des Gasverhältnisses weitgehend verkleinert wird. Eine ganze Versuchsreihe, die einen Querschnittswert lieferte, nahm nur 5 bis 10 Minuten in Anspruch. Aus den Maximalausschlägen i_0 und i für die zusammengeschalteten Käfige $H + V$ bzw. den hinteren Käfig H allein (vgl. Fig. 1) wurden die Vakuum- und Gasquotienten direkt errechnet, die dann den Querschnitt α nach der bekannten Formel

$$\alpha = \frac{1}{lp} \left[\ln \left(\frac{i}{i_0} \right)_{\text{Vakuum}} - \ln \left(\frac{i}{i_0} \right)_{\text{Gas}} \right] [\text{cm}^2/\text{cm}^3 \text{ bei } 1 \text{ mm}]$$

ergaben, wenn bedeutet:

l = Länge des Elektronenweges im Vorderkäfig,

p = Druck in Millimeter Quecksilbersäule.

Die zugehörige Strahlgeschwindigkeit wurde aus dem Mittel der Vakuumstromstärken für beide Käfige und den hinteren Käfig allein errechnet.

Unterhalb $2 \sqrt{V}$ verringerte sich die Elektronenintensität schnell, so daß die Anwendung dieser Meßart ungünstig bzw. unmöglich wurde. Ich habe daher diese Meßart nur zur Festlegung der Querschnittskurven bis $\sim 2,5 \sqrt{V}$ hinunter benutzt. Unterhalb dieser Geschwindigkeit verwandte ich die Ableitungsmethode nur zur Aufsuchung der Maxima der Verteilungskurven, während die eigentliche Messung der Maximalintensitäten durch Ermittlung der Zeiten für gleiche Aufladung geschah. Für die letzten, bei kleinster Geschwindigkeit gemessenen Punkte mußte auch zur Aufsuchung der Maxima die unmittelbare Elektrometermessung benutzt werden.

Argon. Ganz zu Beginn der Arbeit hatte ich einige Vorversuche mit Argon unternommen, welche genau so ausgeführt und ausgewertet wurden, wie es von Hrn. Ramsauer bei seinen Messungen geschehen war. Aus der guten Übereinstimmung dieser Werte mit Hrn. Ramsauers Argonkurve wurde auf die allgemeine Brauchbarkeit der neuen Apparatur geschlossen.

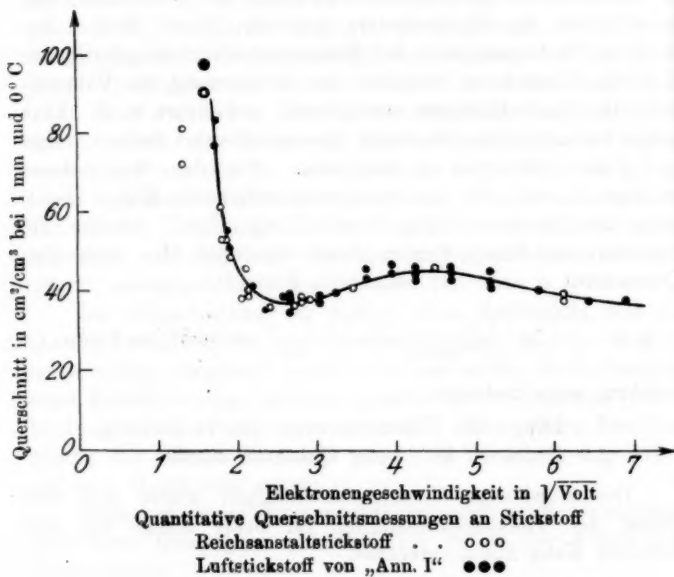


Fig. 5

*Stickstoff und Wasserstoff.*¹⁾ Für die Hauptmessungen bei großen Geschwindigkeiten, die in der zu Beginn dieses Abschnittes beschriebenen Art (Ableitungsmethode) ausgeführt wurden, benutzte ich die gleichen Gasproben, wie für meine Messungen in „Ann. I“. Die Querschnittswerte sind durch volle

1) Im Gegensatz zu „Ann. I“ wurde bei dieser Arbeit der Stickstoff in den Vordergrund der Untersuchung gerückt. Das geschah wegen des komplizierteren und damit interessanteren Verlaufs der Stickstoffkurve.

Kreise (●) bezeichnet. Außerdem finden sich noch einige Kontrollpunkte (○) eingetragen, die mit dem in „Ann. I“ schon erwähnten¹⁾, uns freundlichst von Hrn. Prof. Holborn zur Verfügung gestellten sehr reinen Gasproben erhalten wurden.

Im Gegensatz zu den Messungen bei höheren Geschwindigkeiten wurden die Messungen unterhalb $2,5 \sqrt{\text{Volt}}$ im wesentlichen mit Reichsanstaltgasen (○) durchgeführt und durch einige Punkte mit Gasen von „Ann. I“ kontrolliert (●). Die Gründe für das verschieden große Häufigkeitsverhältnis in der Verwendung der verschiedenen Gasproben für die Messungen

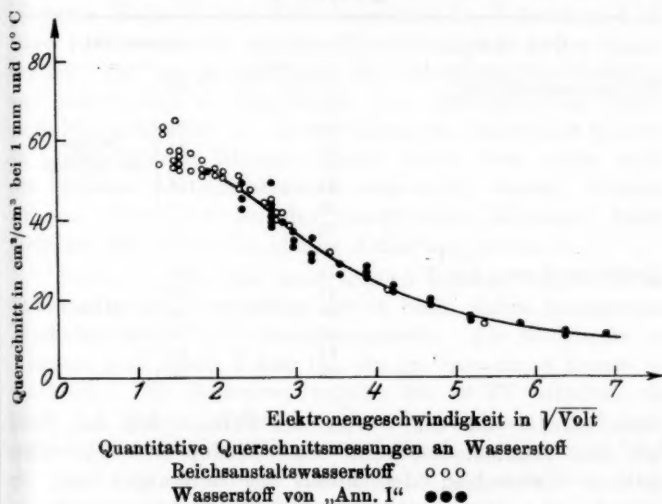


Fig. 6

bei verschiedenen Geschwindigkeiten sind rein zufälliger Natur. Die Verschiedenheit in der Meßart, wie sie zu Beginn dieses Abschnittes auseinandergesetzt wurde, ist in den graphischen Darstellungen nicht besonders vermerkt. Im Gebiet zwischen 2 und $3 \sqrt{\text{Volt}}$ wurden beide Meßarten in ungefähr gleicher Häufigkeit verwandt, während darüber, bzw. darunter, vorwiegend die eine bzw. andere Meßart zur Benutzung kam.

1) „Ann. I“. S. 559. Ann. 1.

Die *Stickstoff*punkte bei $1,6 \sqrt{\text{Volt}}$, bei welcher Geschwindigkeit, wie später gezeigt werden wird, gerade das Maximum der Querschnittskurve liegt, sind die Mittelwerte aus einer Reihe von Einzelmessungen, die aus Gründen der Darstellung nicht einzeln eingetragen werden konnten. Die Einzelwerte, deren Zusammenfassung die eingetragenen Punkte ergab, sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Schwankungen der Werte sind hier besonders groß, da die quantitative Methode an der äußersten Grenze der Leistungsfähigkeit angelangt ist.

Tabelle 1

Gasprobe	Druck	Querschnitt
Reichsanstaltstickstoff . .	37 ZT	92
	41	84
	44	95
	52	81
	56	85
	64	100
	64	98
	76	85
		Mittel: $90 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$
Luftstickstoff von „Ann. I“	44	109
	45	93
	46	100
	60	98
	64	92
	66	93
		Mittel: $97,5 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$

Man erkennt aus den Werten der Tabelle, daß der Druck auf den Maximalquerschnitt ohne Einfluß ist. Der relativ geringe Unterschied des Mittels der Messungen mit verschiedenen Gasproben scheint mir bedeutungslos zu sein, besonders da die zwei Gasproben sonst über die ganze Kurve die gleichen Werte ergaben.

Zu den Kurven der beiden Gase *Stickstoff* und *Wasserstoff* ist noch zu bemerken, daß sie nicht so weit ins Gebiet kleinster Geschwindigkeiten hineinreichen, daß das erwartete Maximum gegeben wird. Es waren daher besondere Untersuchungen notwendig, um diese natürliche Grenze der Methode nach kleinen Geschwindigkeiten hin zu unterschreiten. Über diese Erweiterungen der quantitativen Messungen berichten die folgenden Abschnitte.

6. Qualitativer Vorstoß bis $1/\sqrt{\text{Volt}}$ durch Folgerungen aus der Änderung der Verteilungskurven bei Gaseinlaß

Wegen der schon geschilderten Schwierigkeiten, die sich der Messung quantitativer Werte bei kleineren Geschwindigkeiten entgegenstellten, schien es mir sehr wünschenswert zu sein, zunächst qualitativ das Anfangsgebiet zwischen 1 und $2,5/\sqrt{\text{Volt}}$ nach etwaigen Maxima zu durchsuchen und einen anschaulichen Beweis für ihr eventuelles Vorhandensein überhaupt zu erbringen.

Zu diesem Zweck war in der in Abschnitt 3 auseinander-gesetzten Weise je eine Verteilungskurve im Vakuum und im Gase bei bestimmter mittlerer Geschwindigkeit aufgenommen worden und durch Erhöhung der Beschleunigungsspannung von Kurvenpaar zu Kurvenpaar das interessierende Gebiet nach Maximalwerten der Querschnittskurve durchsucht worden. In meßtechnischer Hinsicht konnte dabei leider nicht mehr die bequeme Ableitungsmethode angewandt werden, vielmehr wurden ebenso wie bei den quantitativen Messungen dieses Gebietes die Zeiten für gleiche Aufladung gemessen.

Stickstoff. Ein Teil einer solchen Untersuchungsreihe für Stickstoff unter Verwendung der in beide Käfige gelangenden Intensität ist in Fig. 7 zusammengestellt. Die Meßpunkte im Vakuum sind durch Kreise (o), die im Gase durch Kreuze (+) markiert. Die Gaskurven wurden bei 93 ZT erhalten; sie sind auf gleiche Höhe mit den Vakuumkurven reduziert, während ihre absolute Intensität dadurch angegeben ist, daß die Gaskurven außerdem nochmals in der wirklichen Höhe angedeutet sind. Der Kurvenvergleich ergibt, wie sogleich näher ausgeführt werden wird, in der Nähe von $1,6/\sqrt{\text{Volt}}$ eine verringerte Durchlässigkeit. Dieses Gebiet großer Querschnittswerte ist durch senkrecht Schraffieren hervorgehoben.

Bei dem ersten bei kleinster Geschwindigkeit gelegenen Paar Verteilungskurven des Teilbildes 1 zeigt sich die erhöhte Absorption in der Gegend der Schraffierung sehr deutlich an der starken Schwächung dieser Seite der Gaskurve und der dadurch bedingten Verschiebung des Maximums nach kleineren Geschwindigkeiten hin. Noch deutlicher zeigt die Gaskurve des Teilbildes 2 das Querschnittsmaximum, in-

dem sie eine Einbeulung an der betreffenden Stelle aufweist. Im Teilbild 3 trifft das Querschnittsmaximum fast genau mit

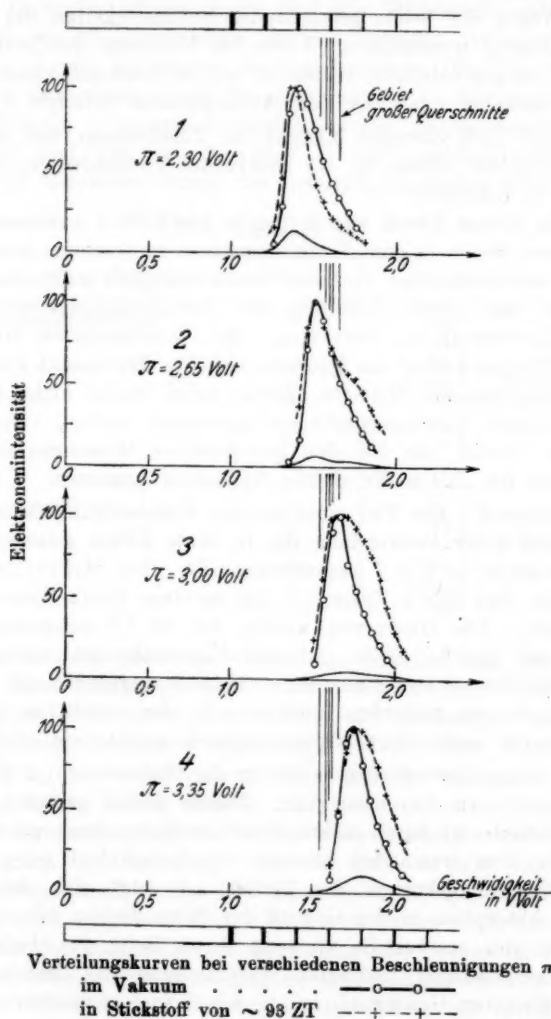


Fig. 7

dem Maximum der Verteilungskurve zusammen. Aus der spitzen Vakuumkurve wird so eine sehr breite, flache Gaskurve. Schließlich ist bei Teilbild 4 das Maximum der Verteilungskurve merklich über das Querschnittsmaximum zu einem Werte höherer Geschwindigkeit hinübergerückt. Die wieder schmaler gewordene Gaskurve hat ein nach rechts verschobenes Maximum und eine verstärkte Schwächung an der linken Seite.

Diese Schwächung tritt nicht so deutlich auf wie bei Teilbild 1, was seinen Grund zum großen Teil darin hat, daß der linke Ast der Vakuumverteilungskurve sehr viel steiler verläuft als der rechte. Dies bedingt wiederum zweierlei: Erstens ist der Geschwindigkeitsbereich des linken Astes und damit auch die zugehörige Änderung des Wirkungsquerschnitts wesentlich geringer als für den rechten. Zweitens ist ein gleicher prozentualer Unterschied bei zwei steilen Kurven äußerlich viel weniger deutlich als bei zwei flachen Kurven. Eine Bestätigung für die Richtigkeit dieser Anschauung kann Fig. 3 geben. Bei ihr bezog sich die rechnerisch gefundene Veränderung der Verteilungskurve auf den Durchgang des Strahls durch den vorderen Käfig bei 100 ZT, während hier die Beeinflussung des Strahls auf dem Wege zwischen Zinkplatte und dem vorderen Käfig interessiert. Da der letztere Weg rund doppelt so groß ist, und da Druck und Weglänge im Absorptionsgesetz als Produkt auftreten, wäre die dort gezeichnete Veränderung der Verteilungskurve ebenso bei dem hier interessierenden Fall bei Einsetzung eines Druckes von 50 ZT gefunden worden. Die also auch auf diesen Fall anwendbare Figur zeigt, daß die Rechnung auf ein ähnliches Ergebnis führt, wie das Experiment, indem auch hier der Einfluß des Gases auf den flachen Ast der Verteilungskurve stärker erscheint als auf den steilen.

Bei den Betrachtungen war bisher stillschweigend angenommen worden, daß bei Gaseinlaß weder eine Veränderung der Austrittsverteilung noch eine Änderung des Kontaktpotentials stattgefunden hätte. Solche eventuell aufgetretenen Veränderungen können indessen die Schlüsse fälschen und mußten daher untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden je 20 Verteilungskurven im Vakuum und im Stickstoff von

~ 125 ZT Druck in dem Gebiet zwischen 2,4 und 5,7 $\sqrt{\text{Volt}}$ verglichen, in welchem die Querschnittskurve des Stickstoffs praktisch horizontal verläuft, also eine merkliche Veränderung bzw. Verschiebung der Gaskurve infolge der *Absorption* nicht stattfindet. Die Auswertung ergab — abgesehen von kleineren Unregelmäßigkeiten — keine merkliche Gestaltänderung, dagegen aber eine mittlere Verschiebung der Gaskurven um 0,046 $\sqrt{\text{Volt}}$ nach kleineren Geschwindigkeiten¹⁾ hin. Würde

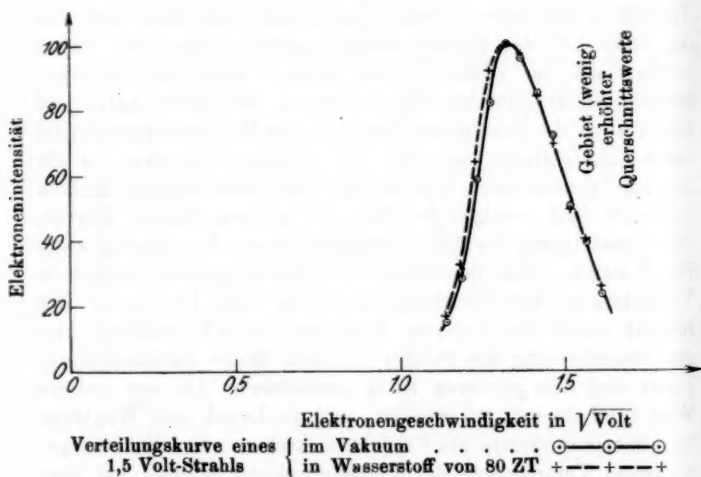


Fig. 8

man dieses Ergebnis in Fig. 7 berücksichtigen wollen, so hätte man alle Gaskurven entsprechend nach rechts zu verschieben. Die absolute Größe dieser sehr kleinen Verschiebung für die Zeichnung ist als die Dicke der senkrechten Striche in dem Streifen über und unter der ganzen Figur angegeben worden. Bei Berücksichtigung dieser Verschiebung tritt jetzt auch der durch die Absorption an dem steilen Ast der Gaskurve von Teilbild 4 hervorgerufene Unterschied deutlicher hervor.

1) Als Nebenresultat dieser Untersuchungen erhält man also, daß sich bei meinen Versuchen mit Stickstoff das Kontaktpotential bei Gas-einlaß um weniger als $\frac{1}{30}$ Volt änderte.

Als Ergebnis der vorhergehenden Betrachtungen erhalten wir also, daß Stickstoff bei $1,6 \sqrt{\text{Volt}}$ ein scharfes Maximum hat¹⁾, was mit den Ergebnissen von „Ann. I“ übereinstimmt.

Wasserstoff. Eine entsprechende Untersuchung wurde für Wasserstoff vorgenommen. Es zeigte sich hier ganz unerwarteterweise eine nur sehr schwache Andeutung eines Maximums zwischen $1,5$ und $2,0 \sqrt{\text{Volt}}$, ohne daß die Messungen irgendwelche genauere Folgerungen gestatten hätten. Fig. 8 zeigt zwei Verteilungskurven eines mit $1,5 \sqrt{\text{Volt}}$ beschleunigten Strahls, die fast zusammenfallen. Die durch Kreise (○) als Punktzeichen markierte Kurve bezieht sich auf das Vakuum, während die Kreuze (+) die bei einem Drucke von 80 ZT erhaltenen Gaspunkte darstellen.

7. Genaue Verfolgung der Querschnittskurve bis $1 \sqrt{\text{Volt}}$ hinunter durch Messungen mit einem Käfig

Die größte Schwierigkeit bei der quantitativen Querschnittsmessung im Gebiet unterhalb $2,5 \sqrt{\text{Volt}}$ ist — wie schon früher erwähnt — der Intensitätsmangel, der in besonders schell wachsendem Maße für den hinteren Käfig bei Verkleinerung der Beschleunigungsspannung auftritt. So war es denn auch nicht möglich, die mit zwei Käfigen ermittelten quantitativen Querschnittskurven unter $1,5 \sqrt{\text{Volt}}$ hinunter zu verfolgen.

Da indessen für die zusammengeschalteten Käfige die Intensität noch bis $1 \sqrt{\text{Volt}}$ zureichend war, wurde durch direkten Vergleich der Vakuum- und der Gasintensität unter alleiniger Benutzung der zusammengeschalteten Käfige wenigstens eine — zunächst qualitative — Querschnittskurve bis $1 \sqrt{\text{Volt}}$ hinunter zu erhalten gesucht. Die Einstellung auf die Maxima bei dieser „Ein“-Käfigmethode und die Messung der Maximalintensitäten erfolgte ebenso wie bei der „Zwei“-Käfigmethode — soweit möglich — nach der Ableitungsmethode. Aus den erhaltenen Intensitätsquotienten wurde — natürlich unter Ein-

1) Die mögliche Auswertung der Verteilungskurven im Vakuum und im Gase zu zahlenmäßig angebbaren Querschnittswerten glaubte ich nicht durchführen zu sollen, da ich die Messungen hierzu nicht für genügend definiert halte.

setzung der anderen Wegstrecke — der Querschnittswert nach dem Absorptionsgesetz ausgerechnet. Bei den ersten Messungen dieser Art war der Gasdruck gleich gewählt worden, um so den Einfluß der etwa von dem Druck abhängigen Beeinflussung der lichtelektrischen Elektronenauslösung auf alle Messungen gleich zu gestalten. Bei späteren Messungen glaubte ich, diese Vorsichtsmaßregel außer acht lassen zu können, da die bei verschiedenen Gasdrücken erhaltenen Querschnittswerte innerhalb der Fehlergrenze gleich waren. Da

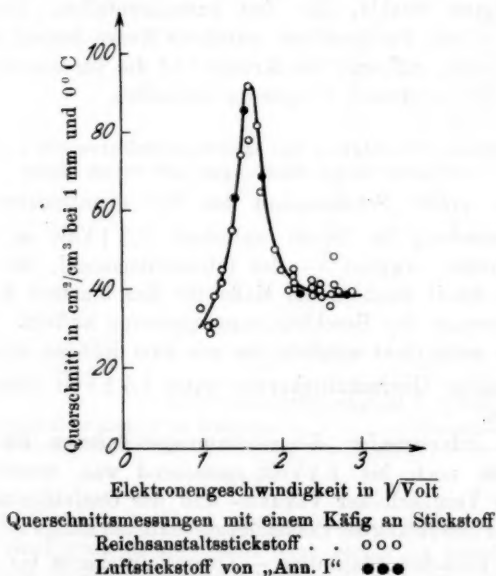


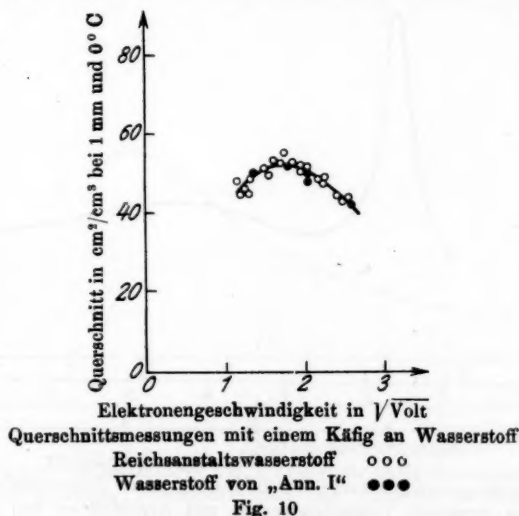
Fig. 9

über diese Druckunabhängigkeit hinausgehend die so erhaltenen Querschnittswerte mit den Werten der Zwei-Käfigmethode in dem Gebiet, in welchem sich die verschiedenartig gewonnenen Kurven überdecken, praktisch quantitativ übereinstimmen, wird man folgenden Schluß ziehen dürfen: Bei diesen Querschnittsmessungen mit Stickstoff und Wasserstoff war der Einfluß des Gases auf die Geschwindigkeitsverteilung un-

merkbar klein.¹⁾ Sobald dies aber in einem Gebiete als bewiesen gelten kann, liegen keine Bedenken mehr vor, die so erhaltenen Querschnittswerte auch in unmittelbarer Nähe dieses Gebietes als den quantitativen Werten nahestehend zu bewerten.

Stickstoff. Die Ergebnisse der Messungen sind in Fig. 9 eingetragen worden. Dabei sind die Punkte mit den gleichen Zeichen wie bei den Messungen mit zwei Käfigen bezeichnet.

Das sehr scharfe Maximum, das mit der Zwei-Käfig-methode nur gerade von der Seite hoher Geschwindigkeiten

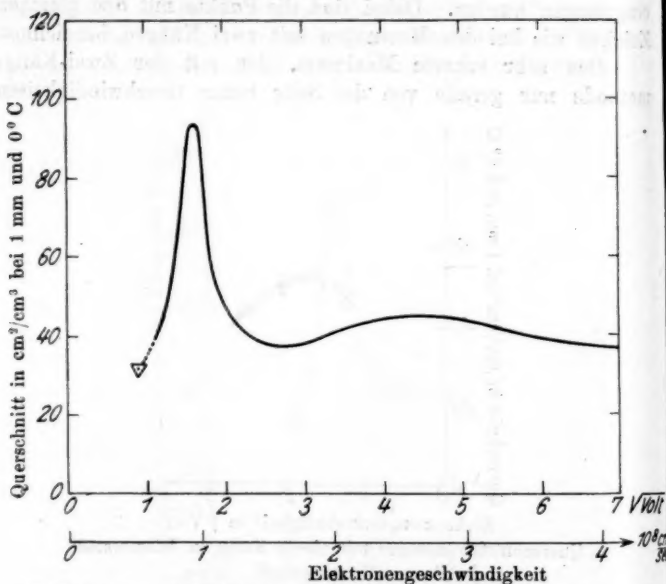


her erreicht werden konnte, tritt jetzt außerordentlich deutlich hervor. Es wird dadurch die Vorhersage eines scharfen Maximums aus der Gestaltsänderung der Verteilungskurven bei Gaseinlaß bestätigt (vgl. Abschnitt 6).

Wasserstoff. Auch hier — vgl. Fig. 10 — wird durch die neuen Messungen das Maximum überschritten und man erkennt den anschließenden Abstieg.

1) Für chemisch angreifende oder stark adsorbierbare Gase wären merkliche Unterschiede zu erwarten gewesen, ebenso bei glühelektrischer Auslösung der Elektronen auch für Stickstoff und Wasserstoff.

Der Vergleich der Verteilungskurven, der darauf schließen ließ, daß kein sehr scharfes Maximum vorhanden ist, findet sich ebenfalls bestätigt. Das Maximum tritt bei den Messungen nach der magnetischen Methode schwächer hervor, als ich es nach meinen früheren Messungen („Ann. I“⁴) erwartete, worauf noch später eingegangen werden soll.¹⁾



Wirkungsquerschnittskurve des Stickstoffs unter Zusammenfassung meines gesamten Versuchsmaterials und Anschluß an den Punkt Hrn. Ramsauers ▽

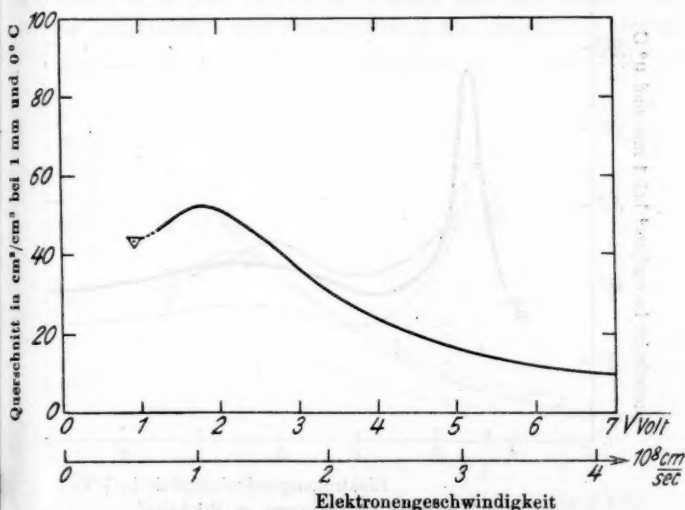
Fig. 11

Zu beiden Kurven ist noch zu bemerken, daß die mit anderen Gasproben gemessenen Kontrollpunkte sich wieder recht gut dem Gang der übrigen Punkte anpassen.

1) Es erledigt sich damit auch die Anmerkung 2 „Ann. I“⁴, S. 565, in der auf den Gegensatz hingewiesen wurde, der zwischen Hrn. Ramsauers Schluß aus der Gestaltänderung der Verteilungskurve auf einen praktisch horizontalen Verlauf der Wasserstoffkurve und meinen damaligen Messungen bestand.

8. Zusammenfassung des Versuchsmaterials

Das Versuchsmaterial, das in den vorhergehenden Abschnitten verstreut mitgeteilt wurde, werde nun zu einheitlichen Kurven zusammengefaßt. Die Kurven sind, wie alle übrigen dieser Arbeit, über $\sqrt{\text{Volt}}$ aufgetragen. Zur besseren Orientierung ist außerdem noch bei beiden Figuren eine zweite Abszissenachse mit der Teilung in 10^8 cm/sec eingetragen.



Wirkungsquerschnittskurve des Wasserstoffs unter Zusammenfassung meines gesamten Versuchsmaterials und Anschluß an den Punkt Hrn. Ramsauers ▽

Fig. 12

Stickstoff. In Fig. 11 ist die quantitative Kurve aus Fig. 5 durch die Vereinigung mit der Kurve von Fig. 9 nach kleineren Geschwindigkeiten hin weitergeführt. Das Maximum liegt bei $1,6 \sqrt{\text{Volt}}$, wie es schon der Vergleich der Verteilungskurven in Abschnitt 6 ergab. Die Größe des maximalen Querschnittswertes erhielt ich aus 14 quantitativen Messungen mit zwei Käfigen zu $93 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$, welcher Wert aus den Einzelmessungen in Abschnitt 7 ermittelt wurde. An den absteigenden Kurven-

ast ist der bei $0,87 \sqrt{\text{Volt}}$ liegende Punkt Hrn. Ramsauers angeschlossen worden (∇).

Wasserstoff. Ganz entsprechend wurde in Fig. 12 die Wasserstoffkurve durch Vereinigung der Figg. 6 und 10 auf-gezeichnet. Meine Messungen wurden ebenfalls durch Eintragung des Punktes von Hrn. Ramsauer bei $0,92 \sqrt{\text{Volt}}$ ergänzt (∇).

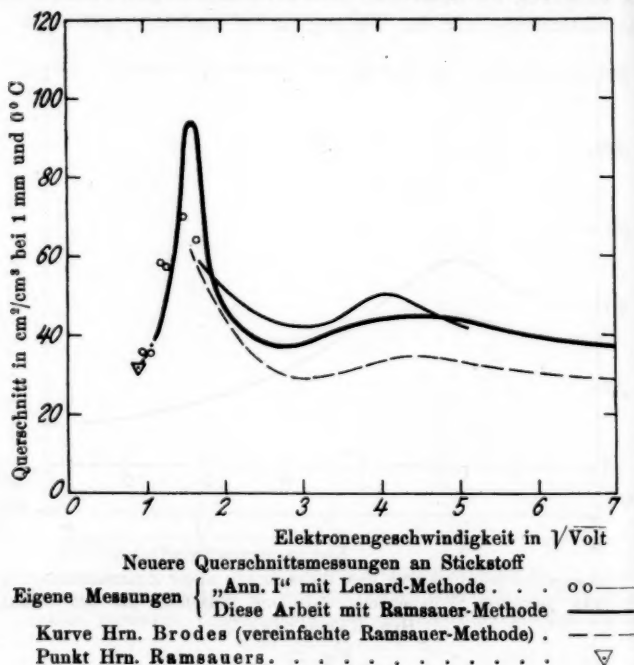


Fig. 13

9. Vergleich der Ergebnisse mit der Literatur

In den Figg. 13 und 14 sind für Stickstoff und Wasserstoff die Kurven dieser Untersuchung (—) mit denen, die ich in „Ann. I“ erhalten hatte (—)¹⁾, zusammengezeichnet

1) Die Ordinaten der Kurven von „Ann. I“ sind gegenüber den Figuren von „Ann. I“ um 3 Proz. verkleinert worden, da eine jetzt vorgenommene Nachzeichnung des McLeod ergeben hatte, daß die Angaben des Instruments um 3 Proz. zu klein waren.

worden. Die letzteren sind jedoch nur so weit als Kurvenzüge eingetragen als ich sie in „Ann. I“ glaubte als sicher gestellt bezeichnen zu können. An Stelle des dort anschließenden punktierten Kurventeils sind hier die Originalpunkte (o) in der Darstellung aufgenommen worden. Ferner sind die beiden Punkte Hrn. Ramsauers (∇), die meine Messungen ergänzen, und gestrichelt die Kurven Hrn. Brodes eingetragen.

Vergleichen wir nun zusammengehörige Kurven entsprechend dem Ziel der Untersuchung, um die in der Einleitung aufgeführten drei Punkte soweit wie möglich zu klären.

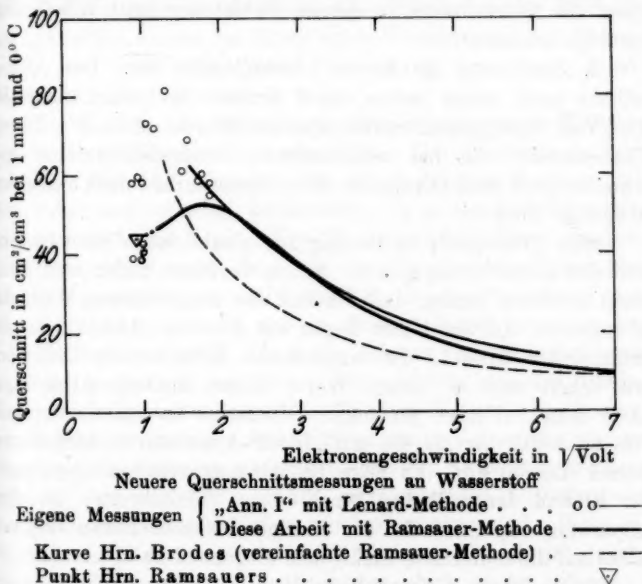


Fig. 14

1. *Allgemeiner Kurvenverlauf.* Der Charakter der von mir in „Ann. I“ angegebenen Querschnittskurven für Stickstoff und Wasserstoff wird durch die magnetischen Messungen vollständig bestätigt. Bei Annäherung von höheren Geschwindigkeiten her zeigen meine beiden Stickstoffkurven zunächst einen im Durchschnitt horizontalen Verlauf mit flachem Maximum. Es schließt sich bei Unterschreitung von $2\sqrt{\text{Volt}}$ ein sehr steiler Anstieg

an und die Kurven fallen dann nach Überschreitung des hohen, scharfen Maximums schnell wieder ab. Entsprechend steigen meine beiden Wasserstoffkurven bei Annäherung von höheren Geschwindigkeiten zunächst hyperbelartig an, erreichen bei kleineren Geschwindigkeiten einen Maximalwert und fallen schließlich wieder ab. Bei beiden Gasen: Stickstoff und Wasserstoff, treten die Maxima bei kleinen Geschwindigkeiten so scharf hervor, daß der eventuell noch bestehende Zweifel an ihrem Vorhandensein wegen des Gegensatzes meiner früheren Messungen zu der von Hrn. Mayer gefundenen Konstanz des Querschnitts in diesem Gebiet mir jetzt vollständig beseitigt erscheint.

2. *Absoluthöhe der Kurven oberhalb $2,0 \sqrt{V_{\text{olt}}}$.* Der Absoluthöhe nach liegen meine neuen Kurven im Gebiet oberhalb $2,0 \sqrt{V_{\text{olt}}}$ durchgehend etwas tiefer als die von „Ann. I“. Diese Unterschiede, die bei verschiedenen Geschwindigkeiten verschieden groß sind, schwanken ihrer Absolutgröße nach zwischen 0 und 15 Proz.

Eine prinzipielle Bedeutung ist, glaube ich, diesen Unterschieden nicht zuzusprechen. Schon deswegen nicht, weil man sonst erwarten müßte, daß die mit der magnetischen Methode gewonnenen Kurven höher liegen als die von „Ann. I“, da in prinzipieller Hinsicht die magnetische Methode die Diffusion mit erfaßt und so höhere Werte liefern müßte. Allerdings hätte man bei einer genaueren Diskussion zu bedenken, daß dies zunächst nur für die mit „Ideal“-Apparaturen aufgenommenen Kurven gilt. Es wäre bei der magnetischen Apparatur der Einfluß der endlichen Strahl- bzw. Schlitzbreite, bei der Apparatur von „Ann. I“ der Einfluß des sehr hohen Gegenfeldes auf diffundierende Elektronen eingehend zu untersuchen.¹⁾

Trotz dieser tieferen Lage der nach der magnetischen Methode gefundenen Kurven bleiben die von Hrn. Brode angegebenen Kurven in diesem Gebiet überall unter den meinigen, im Höchstwerte sogar 30 Proz.

3. *Anfangsverlauf unterhalb $2,0 \sqrt{V_{\text{olt}}}$.* Im Anfangsverlauf beanspruchten meine Messungen von „Ann. I“ unter $1,75 \sqrt{V_{\text{olt}}}$ keine quantitative Richtigkeit mehr. Es konnte damals aus

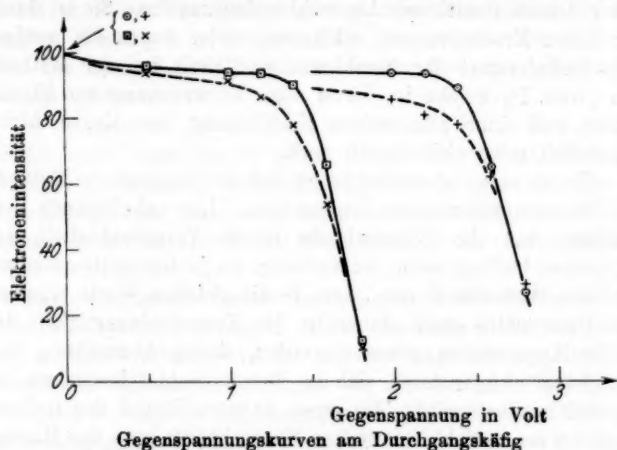
1) Vgl. „Ann. I“ S. 541.

den Messungen nur gefolgert werden, daß bei Stickstoff und Wasserstoff ein Maximum vorhanden ist, was durch die magnetischen Messungen auch bestätigt worden ist. Ganz abgesehen hiervon ist es nicht zu erwarten, daß sehr gute Übereinstimmung zwischen den Werten besteht, die mit zwei so verschiedenartigen Methoden an der Grenze ihrer Leistungsfähigkeit erhalten wurden. Daher ist die weniger scharfe Ausprägung des Stickstoffmaximums bei den älteren Messungen unter diesem Gesichtspunkte wohl bedeutungslos. Sie ist durch sekundäre Erscheinungen erklärbar, unter denen die weniger gute Definiertheit der Strahlgeschwindigkeit bei der Methode von „Ann. I“, welche im Sinne einer Verwaschung von Einzelheiten und einer allgemeinen Nivellierung der Kurve wirkt, wesentlich mitgewirkt haben muß.

Um so verwunderlicher ist es, daß die magnetische Methode das Wasserstoffmaximum flacher gibt. Die naheliegende Vermutung, daß die Unterschiede durch Verschiedenheit der Gasproben bedingt seien, ist hinfällig, da ja Kontrollmessungen mit dem Wasserstoff von „Ann. I“ die gleichen Werte ergaben. Der Unterschied muß daher in der Verschiedenartigkeit der beiden Apparaturen gesucht werden, deren Abweichung von den „Ideal“-Apparaturen sich in diesem Gebiet besonders bemerkbar machen wird. Als einen näheren Grund der tieferen Lage der magnetisch ermittelten Kurve könnte man das Hineinwandern langsamster negativer Teilchen (Träger, Elektronen) in die Käfige vermuten. Zur Prüfung dieser Vermutung wurden Gegenspannungskurven aufgenommen. Fig. 15 zeigt zwei Paare solcher Kurven, welche durch entsprechendes Aufladen der zusammengeschalteten Käfige erhalten worden sind. Wohl ist in beiden Fällen ein gewisses Absinken der Gaskurven gegenüber den Vakuumkurven zu bemerken, doch ist die Differenz¹⁾ zu klein und außerdem quantitativ so ähnlich, daß die Unter-

1) Würde man bei allen Messungen ein Gegenfeld zur Abschirmung dieser Elektronen benutzt haben, so wären die Querschnitte durchgehend größer gefunden worden. Damit wäre aber eine bessere Übereinstimmung der magnetisch gefundenen Kurven mit denen von „Ann. I“ erzielt worden. Ich habe mich für die Hauptmessungen indessen nicht zur Anwendung eines Gegenfeldes entschließen können, da durch das Gegenfeld auch andersartige Beeinflussungen des Elektronenstrahls zu befürchten waren.

schiede wohl nicht in dieser Fehlerquelle der magnetischen Apparatur zu suchen sind. Danach glaube ich die Ursache des Unterschiedes mehr in der Apparatur von „Ann. I“ als der magnetischen suchen zu sollen, wofür auch spricht, daß der Abfall der Querschnittskurve des Wasserstoffs in „Ann. I“ bei kleinen Geschwindigkeiten weit schärfer erfolgt als es nach der relativ breiten Geschwindigkeitsverteilung des Elektronenstrahls zu erwarten gewesen wäre. Der Einwand, daß auch



eines 2,0-Volt-Strahls	{	im Vakuum	—□—□—
($v = 1,24 \sqrt{\text{Volt}}$)		im Wasserstoff von 105 ZT	—x—x—
eines 3,0-Volt-Strahls	{	im Vakuum	—○—○—
($v = 1,61 \sqrt{\text{Volt}}$)		im Wasserstoff von 93 ZT	—+—+—

Fig. 15

Hrn. Brodes Kurve bis zur Untersuchungsgrenze — und damit über das von mir magnetisch festgelegte Maximum hinaus — weiter nach kleinen Geschwindigkeiten steil ansteigt, wird durch die Betrachtung der Brodeschen Originalpunkte geschwächt, indem die Meßpunkte durchaus die Tendenz einer Verflachung der Kurve in der Nähe des Maximums zeigen.

Die genaue Erklärung des Unterschiedes der beiden Querschnittskurven des Wasserstoffs, der — um es nochmals hervorzuheben — seine Grundursache darin haben wird, daß bei den beiden benutzten Methoden Absorption, Reflexion, Diffusion

und Geschwindigkeitsverluste in verschiedenartiger Weise zu einer Gesamtwirkung zusammengefaßt werden, dürfte weit über den Rahmen dieser Untersuchung hinausgehen. Diese Fragen müssen daher späteren Untersuchungen überlassen bleiben, die nach besonderen Methoden die Eigenschaften der Moleküle gegenüber langsamen Elektronen in ihren Einzelsummanden erforschen.¹⁾

Unbeeinflußt davon bleibt das Hauptergebnis meiner beiden Arbeiten, das sich auf dieses Anfangsgebiet bezieht:

Zwischen 1 und 2,5 $\sqrt{\text{Volt}}$ geben die beiden benutzten, verschiedenartigen Methoden sowohl für Stickstoff als auch für Wasserstoff ein Querschnittsmaximum, das jetzt als durchaus sichergestellt gelten muß.

Zusammenfassung

1. Im Anschluß an meine mit einer abgeänderten Anordnung nach Hrn. Lenard ausgeführten Querschnittsmessungen an Wasserstoff und Stickstoff werden die Querschnittskurven dieser Gase (verschiedene Gasproben) mit der magnetischen Methode Hrn. Ramsauers ermittelt.

2. Die quantitativen Messungen werden bis zur Grenze der Zwei-Käfigmethode durchgeführt, die in diesem Falle bei 1,5 $\sqrt{\text{Volt}}$ liegt.

3. Zur Erforschung des anschließenden Gebietes zwischen 1,5 und 1 $\sqrt{\text{Volt}}$ werden zwei andere Benutzungsformen der magnetischen Methode ausgebildet:

a) Durch den Vergleich der Geschwindigkeitsverteilungskurven mit und ohne Gas kann das Vorhandensein und die Lage etwaiger scharfer Maxima (wie beim Stickstoff) ermittelt werden.

b) Es wird eine intensitätsreichere *Ein-Käfig*methode ausgebildet. Bei Wasserstoff und Stickstoff kann durch ihre Werte der quantitative Verlauf der Querschnittskurven weitergeführt werden, nachdem durch einen besonderen Vergleich mit der

1) Zur Trennung dieser Erscheinungen sind im Danziger Institut entsprechende Arbeiten in Gang gesetzt worden. Die eine davon, welche bei Wasserstoff eine sehr starke Abhängigkeit der Diffusion von der Elektronengeschwindigkeit ergeben hat, wird demnächst in den Annalen erscheinen.

Zeei-Käfigmethode hier die Anwendbarkeit dieser vereinfachten Meßart bewiesen ist.

4. Die erhaltenen Querschnittsmessungen sind in den Figg. 11 und 12 zu Kurven zusammengefaßt. Die Hauptergebnisse in Worten sind folgende:

a) *Wasserstoff*: Von großen Geschwindigkeiten her zunächst hyperbelartig ansteigender Verlauf bis $2\sqrt{\text{Volt}}$, daran anschließend nicht sehr steiles Maximum bei $\sim 1,7\sqrt{\text{Volt}}$.

b) *Stickstoff*: Von 7 bis $2\sqrt{\text{Volt}}$ im Durchschnitt Verlauf in gleicher Höhe mit flachem Maximum bei $\sim 4,4\sqrt{\text{Volt}}$, dann bei Übergang zu kleineren Geschwindigkeiten schneller Anstieg zu sehr scharf ausgeprägtem Maximum bei $1,6\sqrt{\text{Volt}}$.

5. Diese Ergebnisse nach der magnetischen Methode werden mit denen der vorhergehenden Arbeit (und auch sonstigen Daten aus der Literatur) verglichen.

a) Die Übereinstimmung zwischen meinen nach den verschiedenen Methoden gefundenen Kurven — die an sich prinzipiell nicht identisch sind — ist im großen und ganzen gut. Es werden vollständig gleiche Kurvencharaktere und oberhalb $2\sqrt{\text{Volt}}$ auch praktisch gleiche Höhenlage gefunden.

b) Unter $2\sqrt{\text{Volt}}$ bestehen Unterschiede in der Höhenlage und Schärfe der Maxima. Das Wasserstoffmaximum wird von der magnetischen Methode merklich flacher, das Stickstoffmaximum merklich schärfer gegeben, ohne daß für den Unterschied bei Wasserstoff bisher eine ausreichende Erklärung gefunden werden konnte.

Hrn. Prof. Ramsauer, der Helmholtz-Gesellschaft und der Reichsanstalt für Überlassung der reinen Gase spreche ich wie in dem ersten Teil dieser Arbeit meinen besten Dank aus. Besonders möchte ich auch Frl. Dipl.-Ing. Schrödter danken, die einen großen Teil der langwierigen Versuche gemeinsam mit mir durchgeführt hat.

Danzig-Langfuhr, Physikalisches Institut der Techn. Hochschule, im Februar 1927.

(Eingegangen 18. Februar 1927)

3. Der Durchgang des Lichtes durch planparallele, isotrope, durchsichtige Platten; von Hans Goldschmidt

§ 1

Im Kompendium der Physik hat W. Voigt¹⁾ allgemeine Ausdrücke für Reflexion und Brechung des Lichtes an einer planparallelen, isotropen, durchsichtigen, zwischen zwei verschiedenen Medien befindlichen Platte entwickelt. Diese Formeln sind mehrfach spezialisiert worden, um das von einer planparallelen Platte bestimmter Substanz reflektierte, absorbierte und hindurchgelassene Licht zahlenmäßig zu verfolgen. So hat unter anderem F. Kaempff²⁾ in seiner Untersuchung der Doppelbrechung Kundtscher Spiegel der Berechnung des von dünnen Silberschichten reflektierten und hindurchgelassenen Lichts die Voigtschen Formeln zugrunde gelegt, und ebenso stützen sich A. Partzsch und W. Hallwachs³⁾ in ihrer Arbeit über das Reflexionsvermögen dünner Metallschichten auf die von W. Voigt gegebenen Ableitungen.

Bei einer vor kurzem im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule zu Dresden ausgeführten Arbeit über den Absorptionskoeffizienten des Lichtes und der Lichtelektronen durchsichtiger Platinschichten, über deren experimentelle Ergebnisse bereits an anderer Stelle⁴⁾ berichtet worden ist, erwies es sich ebenfalls notwendig, Reflexion und Durchlässigkeit kathodisch auf Quarzplatten niedergeschlagener Platinschichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke des Platins zu berechnen. Anfangs war versucht worden, diesen Rechnungen die von

1) W. Voigt, Kompendium der theoretischen Physik, II. Bd. S. 643. Leipzig 1896.

2) F. Kaempff, Ann. d. Phys. 16. S. 312. 1905.

3) A. Partzsch und W. Hallwachs, Ann. d. Phys. 41. S. 247. 1913.

4) H. Goldschmidt und H. Dember, Ztschr. f. techn. Phys. 7. S. 137. 1926.

F. Kaempff und von A. Partzsch und W. Hallwachs getroffenen Spezialisierungen der W. Voigtschen Formeln zugrunde zu legen, die den Fall behandeln, daß sich eine durchsichtige Metallschicht (im vorliegenden Fall Platin) zwischen zwei verschiedenen Medien (Luft und Quarz) befindet. Es zeigte sich jedoch, daß dieses Näherungsverfahren — nämlich die optische Grenze Quarz/Luft zu vernachlässigen — für die dünnsten Schichten nicht mehr zulässig ist.

Es erwies sich deshalb notwendig, den Durchgang des Lichtes durch zwei aufeinanderliegende, planparallele, isotrope Platten zunächst allgemein zu behandeln, um aus den gewonnenen Resultaten die für den vorliegenden Fall notwendigen Spezialisierungen ableiten zu können. Diese Rechnungen lehnen sich eng an die von W. Voigt für nur eine Platte angestellten Betrachtungen an und sollen, da sie zu teilweise umständlichen Ausdrücken führen, im folgenden nur gekürzt wiedergegeben werden.

§ 2. Durchgang des Lichts durch zwei planparallele, durchsichtige, isotrope, aufeinanderliegende Platten, die sich zwischen zwei verschiedenen Medien befinden

Eine ebene, inhomogene Welle einfarbigen Lichts von der Wellenlänge λ pflanzt sich im Medium I fort (Fig. 1b) und durchsetzt die Medien II und III, die zwei aufeinanderliegende, planparallele, durchsichtige, isotrope Platten repräsentieren.

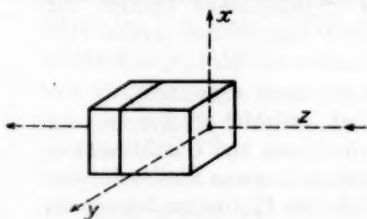


Fig. 1a

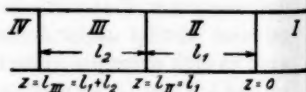


Fig. 1b

Es sind die Amplituden der an der Grenze I/II reflektierten und der an der Grenze III/IV austretenden, im Medium IV fortschreitenden Welle zu bestimmen. Über die Lage des gewählten Koordinatensystems unterrichtet Fig. 1a. Die XZ-Ebene ist als Einfallsebene gedacht. Die erste Grenzfläche (I/II)

sei die Ebene $z = l_1 = 0$; die zweite (II/III) die Ebene $z = l_{II} = l_1$; die dritte (III/IV) die Ebene $z = l_{III} = l_1 + l_2$.

Die auf die 4 Medien bezüglichen Parameter sind durch die Indizes 1, 2, 3, 4 unterschieden.

Zuerst sollen die Normalkomponenten der einfallenden Welle betrachtet werden. Der einfacheren Schreibweise wegen ist davon abgesehen worden, dieselben — wie sonst üblich — mit dem Index „ n “ zu kennzeichnen.

Für die an den drei Grenzen $z = l_1 = 0$; $z = l_{II} = l_1$ und $z = l_{III} = l_1 + l_2$ einfallenden und reflektierten Wellen sind — um in Übereinstimmung mit der von W. Voigt¹⁾ gewählten Schreibweise zu bleiben — folgende Ausdrücke anzusetzen:

Für die an der Grenze I/II einfallende und reflektierte Welle:

$$(1) \quad v_1 = \mathfrak{E}_1 e^{\frac{2\pi i}{\tau} \left(t - \frac{\mathfrak{A}_1 x + \mathfrak{E}_1 z}{o_1} \right)};$$

$$(2) \quad v_{1r} = \mathfrak{R}_1 e^{\frac{2\pi i}{\tau} \left(t - \frac{\mathfrak{A}_1 x - \mathfrak{E}_1 z}{o_1} \right)}; \quad o_1^2 = a_1,$$

für die in II einfallende und an der 2. Grenze reflektierte Welle:

$$(3) \quad v_2 = \mathfrak{D}_2 e^{\frac{2\pi i}{\tau} \left(t - \frac{\mathfrak{A}_2 x + \mathfrak{E}_2 z}{o_2} \right)};$$

$$(4) \quad v_{2r} = \mathfrak{R}_2 e^{\frac{2\pi i}{\tau} \left(t - \frac{\mathfrak{A}_2 x + \mathfrak{E}_2 z}{o_2} \right)}; \quad o_2^2 = a_2,$$

für die in III einfallende und an der 3. Grenze reflektierte Welle:

$$(5) \quad v_3 = \mathfrak{D}_3 e^{\frac{2\pi i}{\tau} \left(t - \frac{\mathfrak{A}_3 x + \mathfrak{E}_3 z}{o_3} \right)};$$

$$(6) \quad v_{3r} = \mathfrak{R}_3 e^{\frac{2\pi i}{\tau} \left(t - \frac{\mathfrak{A}_3 x - \mathfrak{E}_3 z}{o_3} \right)}; \quad o_3^2 = a_3,$$

für die im Medium IV fortschreitende Welle:

$$(7) \quad v_4 = \mathfrak{D}_4 e^{\frac{2\pi i}{\tau} \left(t - \frac{\mathfrak{A}_4 x + \mathfrak{E}_4 z}{o_4} \right)}; \quad o_4^2 = a_4.$$

In vorstehenden Gleichungen sind \mathfrak{A}_1 ; \mathfrak{A}_2 ; \mathfrak{A}_3 ; \mathfrak{A}_4 ; \mathfrak{E}_1 ; \mathfrak{E}_2 ; \mathfrak{E}_3 ; \mathfrak{E}_4 als komplexe Richtungskosinus, o_1 ; o_2 ; o_3 ; o_4 als komplexe Fortpflanzungsgeschwindigkeiten zu deuten.

Im Verlauf der weiteren Rechnung soll gesetzt werden:

$$\mathfrak{E}_1 = \mathfrak{E}; \quad \mathfrak{R}_1 = \mathfrak{R}; \quad \mathfrak{D}_4 = \mathfrak{D}.$$

1) W. Voigt, a. a. O.

Die Grenzbedingungen lauten:

für $z = l_I = 0$

$$(8) \quad \overline{v_1} + \overline{v_{1r}} = \overline{v_2} + \overline{v_{2r}}; \quad a_1 \frac{\partial (\overline{v_1} + \overline{v_{1r}})}{\partial x} = a_2 \frac{\partial (\overline{v_2} + \overline{v_{2r}})}{\partial x},$$

für $z = l_{II}$

$$(9) \quad \overline{v_2} + \overline{v_{2r}} = \overline{v_3} + \overline{v_{3r}}; \quad a_2 \frac{\partial (\overline{v_2} + \overline{v_{2r}})}{\partial x} = a_3 \frac{\partial (\overline{v_3} + \overline{v_{3r}})}{\partial x},$$

für $z = l_{III}$

$$(10) \quad \overline{v_3} + \overline{v_{3r}} = \overline{v_4}; \quad a_3 \frac{\partial (\overline{v_3} + \overline{v_{3r}})}{\partial x} = a_4 \frac{\partial \overline{v_4}}{\partial x}.$$

Aus den Grenzbedingungen und dem Brechungsgesetz

$$(11) \quad \frac{n_1}{o_1} = \frac{n_2}{o_2} = \frac{n_3}{o_3} = \frac{n_4}{o_4}$$

ergeben sich für die Amplituden folgende 6 Gleichungen:

für $z = l_I = 0$

$$(12) \quad \mathfrak{E} + \mathfrak{R} = \mathfrak{D}_2 + \mathfrak{R}_2,$$

$$(13) \quad \mathfrak{A}_1 \mathfrak{E}_1 (\mathfrak{E} - \mathfrak{R}) = \mathfrak{A}_2 \mathfrak{E}_2 (\mathfrak{D}_2 - \mathfrak{R}_2),$$

für $z = l_{II}$

$$(14) \quad \mathfrak{D}_2 e_2^{-1} + \mathfrak{R}_2 e_2^{+1} = \mathfrak{D}_3 e_2'^{-1} + \mathfrak{R}_3 e_2^{+1},$$

$$(15) \quad \mathfrak{A}_2 \mathfrak{E}_2 (\mathfrak{D}_2 e_2^{-1} - \mathfrak{R}_2 e_2^{+1}) = \mathfrak{A}_3 \mathfrak{E}_3 (\mathfrak{D}_3 e_2'^{-1} - \mathfrak{R}_3 e_2'^{+1}),$$

für $z = l_{III}$

$$(16) \quad \mathfrak{D}_3 e_3^{-1} + \mathfrak{R}_3 e_3^{+1} = \mathfrak{D}_4 e_4^{-1},$$

$$(17) \quad \mathfrak{A}_3 \mathfrak{E}_3 (\mathfrak{D}_3 e_3^{-1} - \mathfrak{R}_3 e_3^{+1}) = \mathfrak{A}_4 \mathfrak{E}_4 \mathfrak{D}_4 e_4^{-1}.$$

Darin ist zu setzen:

$$e_2 = e^{\frac{2\pi i}{\tau} \cdot \frac{\mathfrak{E}_1}{o_2} \cdot l_{II}}; \quad e_2' = e^{\frac{2\pi i}{\tau} \cdot \frac{\mathfrak{E}_2}{o_2} \cdot l_{II}};$$

$$e_3 = e^{\frac{2\pi i}{\tau} \cdot \frac{\mathfrak{E}_2}{o_3} \cdot l_{III}}; \quad e_3' = e^{\frac{2\pi i}{\tau} \cdot \frac{\mathfrak{E}_1}{o_3} \cdot l_{III}}.$$

Um die Amplitude \mathfrak{R} der reflektierten und die Amplitude \mathfrak{D} der austretenden Welle zu erhalten, ist es notwendig, aus den Gleichungen (12—17) die unbekannten Größen \mathfrak{D}_2 , \mathfrak{D}_3 , \mathfrak{R}_2 , \mathfrak{R}_3 zu eliminieren. Diese Aufgabe erfordert eine etwas umständliche, aber im Prinzip einfache Rechnung und liefert als Endresultat für die Amplitude \mathfrak{R} der an der ersten Grenze reflektierten Welle die Gleichung

$$(18) \quad \mathfrak{R} = \mathfrak{E} \frac{(\mathfrak{A}_2 \mathfrak{E}_3 - \mathfrak{A}_4 \mathfrak{E}_4) e_2'^2 - (\mathfrak{A}_2 \mathfrak{E}_3 + \mathfrak{A}_4 \mathfrak{E}_4) e_2^2}{(\mathfrak{A}_2 \mathfrak{E}_3 + \mathfrak{A}_4 \mathfrak{E}_4) e_2'^2 - (\mathfrak{A}_2 \mathfrak{E}_3 - \mathfrak{A}_4 \mathfrak{E}_4) e_2^2}$$

und für die Amplitude \mathfrak{D} der im Medium IV sich fortpflanzenden Welle die Gleichung

$$(19) \quad \mathfrak{D} = \mathfrak{E} \frac{8\mathfrak{M}_1 \mathfrak{C}_1 \mathfrak{M}_2 \mathfrak{C}_2 \mathfrak{M}_3 \mathfrak{C}_3 e_2^{-1} e_3^{-1} e_3'^{-1} e_3'^{-1}}{(\mathfrak{M}_1 \mathfrak{C}_1 + \mathfrak{M}_2 \mathfrak{C}_2) e_3^2 - (\mathfrak{M}_3 \mathfrak{C}_3 - \mathfrak{M}_4 \mathfrak{C}_4) e_3'^2}.$$

In diese allgemeinen Ausdrücke sind, um sie der zahlenmäßigen Auswertung zugänglich zu machen, die komplexen Fresnelschen Schwächungsfaktoren r einzusetzen. Diese lauten für senkrecht zur Einfallsebene schwingende Komponenten

$$(20) \quad r_1 = \frac{\mathfrak{M}_1 \mathfrak{C}_1 - \mathfrak{M}_2 \mathfrak{C}_2}{\mathfrak{M}_1 \mathfrak{C}_1 + \mathfrak{M}_2 \mathfrak{C}_2}; \quad r_2 = \frac{\mathfrak{M}_2 \mathfrak{C}_2 - \mathfrak{M}_3 \mathfrak{C}_3}{\mathfrak{M}_2 \mathfrak{C}_2 + \mathfrak{M}_3 \mathfrak{C}_3}; \quad r_3 = \frac{\mathfrak{M}_3 \mathfrak{C}_3 - \mathfrak{M}_4 \mathfrak{C}_4}{\mathfrak{M}_3 \mathfrak{C}_3 + \mathfrak{M}_4 \mathfrak{C}_4}.$$

Löst man diese Formeln nach $\mathfrak{M}_1 \mathfrak{C}_1$; $\mathfrak{M}_2 \mathfrak{C}_2$ und $\mathfrak{M}_3 \mathfrak{C}_3$ auf und setzt die erhaltenen Werte in die Gleichungen (18) und (19) ein, so folgt als Resultat:

$$(21) \quad \mathfrak{R} = \mathfrak{E} \frac{r_3 (1 + r_1 r_2 e_2^2) e_2'^2 + (r_1 e_2^2 + r_2) e_3^2}{(r_1 r_2 + e_2^2) e_3^2 + r_3 (r_1 + r_2 e_2^2) e_2'^2},$$

$$(22) \quad \mathfrak{D} = \mathfrak{E} \frac{(1 + r_1)(1 + r_2)(1 + r_3) e_2 e_2' e_3 e_3'}{(r_1 r_2 + e_2^2) e_3^2 + r_3 (r_1 + r_2 e_2^2) e_2'^2}.$$

Läßt man die Dicke der einen der 2 Platten Null werden, so gehen die Gleichungen (21) und (22) in die von W. Voigt (a. a. O.) für eine Platte abgeleiteten Ausdrücke über.

Für die Komponenten parallel zur Einfallsebene erhält man die gleichen Ausdrücke, weshalb von der Wiedergabe ihrer Berechnung abgesehen werden soll.

§ 3. Der Durchgang des Lichtes durch eine durchsichtige, auf eine planparallele Quarzplatte niedergeschlagene Metallschicht

Die im vorhergehenden Abschnitt erhaltenen allgemeinen Resultate sollen für einen Sonderfall spezialisiert werden. Auf eine planparallel geschliffene, senkrecht zur optischen Achse geschnittene Quarzplatte, die sich in Luft (Vakuum) befindet, ist eine durchsichtige Metallschicht niedergeschlagen. Es soll die Intensität des von dem Plattenpaar Quarz/Metall reflektierten und hindurchgelassenen Lichtes unter Voraussetzung senkrechter Inzidenz berechnet werden. Nach den Schlußbemerkungen des vorhergehenden Paragraphen gelten die dabei zu entwickelnden Formeln sowohl für senkrecht, als auch parallel zur Einfallsebene schwingendes Licht.

Für diesen Sonderfall lauten die Fresnelschen Schwächungsfaktoren, wenn man die Brechungsexponenten der 4 Medien mit $n_1 = 1$; n_2 ; n_3 ; $n_4 = 1$ bezeichnet, wie folgt:

$$(23) \quad r_1 = \frac{n_2 - 1}{n_2 + 1}; \quad r_2 = \frac{n_3 - n_2}{n_3 + n_2}; \quad r_3 = \frac{1 - n_3}{1 + n_3},$$

während für die Symbole e_2 ; e_2' ; e_3 ; e_3' zu setzen ist:

$$e_2 = e^{2\pi i n_2 l_1 / \lambda}; \quad e_2' = e^{2\pi i n_2 l_1 / \lambda}; \quad e_3 = e^{2\pi i n_3 (l_1 + l_2) / \lambda};$$

$$e_3' = e^{2\pi i (l_1 + l_2) / \lambda}.$$

Damit gehen die Gleichungen (21) und (22) über in

$$(24) \quad \Re = \mathfrak{E} \frac{r_2 (1 + r_1 r_2 e^{4\pi i n_2 l_1 / \lambda}) + (r_2 + r_1 e^{4\pi i n_2 l_1 / \lambda}) e^{4\pi i n_3 l_2 / \lambda}}{(r_1 r_2 + e^{4\pi i n_2 l_1 / \lambda}) e^{4\pi i n_3 l_2 / \lambda} + r_3 (r_1 + r_2 e^{4\pi i n_2 l_1 / \lambda})},$$

$$(25) \quad \mathfrak{D} = \mathfrak{E} \frac{(1 + r_1)(1 + r_2)(1 + r_3) e^{2\pi i n_2 l_1 / \lambda} e^{2\pi i n_3 l_2 / \lambda} e^{2\pi i (l_1 + l_2) / \lambda}}{(r_1 r_2 + e^{4\pi i n_2 l_1 / \lambda}) e^{4\pi i n_3 l_2 / \lambda} + r_3 (r_1 + r_2 e^{4\pi i n_2 l_1 / \lambda})}.$$

Um die Intensität des von dem Plattenpaar reflektierten und hindurchgelassenen Lichtes zu berechnen, hat man mittels der Gleichungen (24) und (25) die Quadrate der Amplituden \Re und \mathfrak{D} zu bilden, indem man \Re und \mathfrak{D} mit den konjugiert komplexen Werten — in Zukunft durch Striche kenntlich gemacht — multipliziert. Es sind also die Produkte $\Re \bar{\Re}$ und $\mathfrak{D} \bar{\mathfrak{D}}$ zu bilden, wobei zu beachten ist, daß allgemein die Intensität I in einem Medium mit dem Quadrat der Amplitude A durch die Gleichung

$$I = \frac{c}{8\pi} \cdot \frac{A^2}{n}$$

verknüpft ist (n = Brechungsexponent, c = Lichtgeschwindigkeit). Der Faktor $c/8\pi$ kann im weiteren Verlauf der Rechnung, da er sich aus den Intensitätsgleichungen heraushebt, unberücksichtigt bleiben. Die Intensität der einfallenden Welle soll stets gleich 1 angenommen werden.

Der Gang der Rechnung ist verschieden, je nachdem die Metallseite dem einfallenden Licht zu- oder abgewandt ist. Im ersten Fall, bei dem der Lichtstrahl das Plattenpaar in der Richtung Metallschicht/Quarz durchsetzt, soll die Stellung der zwei Platten „Schicht vorn“, im zweiten Fall mit „Schicht hinten“ bezeichnet werden.

- a) Reflektiertes und hindurchgelassenes Licht in der Stellung „Schicht hinten“

In diesem Falle ist zu setzen

$$\begin{aligned} n_2 &= n_Q && \text{Brechungsexponent des Quarzes,} \\ n_3 &= N(1 - i\kappa) && \text{„ „ Metalls,} \\ l_1 &= l && \text{Dicke der Quarzplatte,} \\ l_2 &= l_M && \text{Dicke der Metallschicht.} \end{aligned}$$

Führt man zur Vereinfachung der Darstellung die Symbole ein

$$\begin{aligned} X &= 4\pi n_Q l / \lambda \\ Y &= 4\pi N l_M / \lambda \\ Z &= 4\pi N_\kappa l_M / \lambda, \end{aligned}$$

so erhält man für die Intensität des reflektierten Lichtes

$$R_h = \Re \Re'_h = \frac{\{r_3(1 + r_1 r_2 e^{iX}) + (r_2 + r_1 e^{iX})e^{iY} e^Z\} \{r_3'(1 + r_1' r_2' e^{-iX}) + (r_2' + r_1' e^{-iX})e^{-iY} e^Z\}}{\{(r_1 r_2 + e^{iX})e^{iY} e^Z + r_3(r_1 + r_2 e^{iX})\} \{(r_1' r_2' + e^{-iX})e^{-iY} e^Z + r_3'(r_1' + r_2' e^{-iX})\}}$$

und die Intensität des aus dem Metall austretenden Lichtes

$$D_h = \mathfrak{D} \mathfrak{D}'_h = \frac{r_1(1 + r_1)(1 + r_2)(1 + r_3)(1 + r_1')(1 + r_2')(1 + r_3')e^Z}{\{(r_1 r_2 + e^{iX})e^{iY} e^Z + r_3(r_1 + r_2 e^{iX})\} \{(r_1' r_2' + e^{-iX})e^{-iY} e^Z + r_3'(r_1' + r_2' e^{-iX})\}}$$

- b) Reflektiertes und hindurchgelassenes Licht in der Stellung „Schicht vorn“

Befindet sich die Metallschicht vorn, die Quarzplatte hinten, so ist zu setzen

$$\begin{aligned} n_2 &= N(1 - i\kappa) && \text{Brechungsexponent des Metalls,} \\ n_3 &= n_Q && \text{„ „ Quarzes,} \\ l_1 &= l_M && \text{Dicke der Metallschicht,} \\ l_2 &= l && \text{Dicke der Quarzplatte.} \end{aligned}$$

Schreibt man zum Unterschied gegen den ersten Fall die Fresnelschen Reflexionskoeffizienten mit griechischen Buchstaben, so erhält man für die Intensität des reflektierten Lichtes

$$(28) \quad \left\{ \begin{aligned} R_v = \Re R_v' = \\ \{ \varrho_3 (1 + \varrho_1 \varrho_2 e^{iY} e^Z) + (\varrho_2 + \varrho_1 e^{iY} e^Z) e^{iX} \} \{ (\varrho_3' (1 + \varrho_1' \varrho_2' e^{-iY} e^Z) + (\varrho_2' + \varrho_1' e^{-iY} e^Z) e^{-iX}) \} \\ \{ (\varrho_1 \varrho_2 + e^{iY} e^Z) e^{iX} + \varrho_3 (\varrho_1 + \varrho_2 e^{iY} e^Z) \} \{ (\varrho_1' \varrho_2' + e^{-iY} e^Z) e^{-iX} + \varrho_3' (\varrho_1' + \varrho_2' e^{-iY} e^Z) \} \end{aligned} \right.$$

und für die Intensität des aus der Quarzplatte austretenden Lichtes

$$(29) \quad \left\{ \begin{aligned} D_v = \mathfrak{D} D_v' = \\ \frac{(1 + \varrho_1)(1 + \varrho_2)(1 + \varrho_3)(1 + \varrho_1')(1 + \varrho_2')(1 + \varrho_3') e^Z}{\{ (\varrho_1 \varrho_2 + e^{iY} e^Z) e^{iX} + \varrho_3 (\varrho_1 + \varrho_2 e^{iY} e^Z) \} \{ (\varrho_1' \varrho_2' + e^{-iY} e^Z) e^{-iX} + \varrho_3' (\varrho_1' + \varrho_2' e^{-iY} e^Z) \}} \end{aligned} \right.$$

Multipliziert man in vorstehenden vier Intensitätsgleichungen die Klammern aus und berücksichtigt, daß

$$r_1 = -\varrho_3; \quad r_2 = -\varrho_2; \quad r_3 = -\varrho_1$$

ist, so erkennt man, daß die Nenner aller vier Brüche einander gleich sind, ein Umstand, der die zahlenmäßige Auswertung dieser umständlichen Formeln wesentlich erleichtert.

Da in den beiden Ausdrücken (27) und (29) für das aus dem Plattenpaar austretende Licht auch die Zähler der Brüche gleich sind, so folgt, daß das Licht in beiden Richtungen aus dem Plattenpaar mit gleicher Intensität austritt, während die absorbierten Lichtintensitäten in beiden Richtungen infolge der verschiedenen reflektierten Lichtmengen ungleich sind.

Wird in den Formeln (26–29) die Multiplikation der Klammern ausgeführt, so erhält man nachstehende Gleichungen (31–33) als Endresultat. Infolge des großen Umfangs der Ausdrücke ist es notwendig, diese Brüche in symbolischer Schreibweise darzustellen. Alle Formeln sind — der einfacheren Schreibweise wegen — in den Brechungsexponenten $r_1; r_2; r_3$ wie sie für den Fall „Schicht hinten“ gelten, geschrieben. Sie sind nach Potenzen von $e^Z = e^{4\pi N n l_M / \lambda}$ geordnet und sind nur scheinbar imaginär, da alle aus den Reflexionskoeffizienten r_2, r_2', r_3, r_3' gebildeten Differenzen den Faktor i enthalten. Die auf S. 953 eingeführten Symbole

$$X = 4\pi n_Q l / \lambda$$

$$Y = 4\pi N l_M / \lambda$$

$$Z = 4\pi N n l_M / \lambda$$

sind zur Vereinfachung der Darstellung beibehalten worden.

Führt man ferner folgende Abkürzungen ein

$$(30) \begin{cases} A = r_1^2 + r_2 r_2' + r_1 (r_2 + r_2') \cos X + i r_1 (r_2 - r_2') \sin X, \\ B = (1 + r_1)^2 (1 + r_2) (1 + r_2') (1 + r_3) (1 + r_3'), \\ B_0 = \{ (r_2 r_3 + r_2' r_3') + r_1^2 (r_2 r_3' + r_2' r_3) \} \cos Y \\ \quad + i \{ - (r_2 r_3 - r_2' r_3') + r_1^2 (r_2 r_3' - r_2' r_3) \} \sin Y, \\ B_1 = \{ r_1^2 (r_2 r_3 + r_2' r_3') + (r_2 r_3' + r_2' r_3) \} \cos Y \\ \quad + i \{ - r_1^2 (r_2 r_3 - r_2' r_3') + (r_2 r_3' - r_2' r_3) \} \sin Y, \\ B_2 = r_1 (1 + r_2 r_2') \cos X \{ (r_3 + r_3') \cos Y + i (r_3 - r_3') \sin Y \}, \\ B_3 = r_1 (1 - r_2 r_2') \sin X \{ i (r_3 - r_3') \cos Y - (r_3 + r_3') \sin Y \}, \\ C = 1 + r_1^2 r_2 r_2' + r_1 (r_2 + r_2') \cos X + i r_1 (r_2 - r_2') \sin X \end{cases}$$

und bezeichnet die Ausdrücke, die sich von den vorstehenden nur durch das negative Vorzeichen des den Faktor i enthaltenden Gliedes unterscheiden, mit A^* ; B_1^* ; B_2^* ; B_3^* und C^* , also

$A^* = r_1^2 + r_2 r_2' + r_1 (r_2 + r_2') \cos X - i r_1 (r_2 - r_2') \sin X$ usw., so ergeben sich folgende Gleichungen:

Intensität des durchgehenden Lichts

$$(31) \quad D_v = D_h = \frac{B e^Z}{r_3 r_3' A + (B_0 + B_2^* + B_3^*) e^Z + C^* e^{2Z}},$$

Intensität des reflektierten Lichts bei „Schicht vorn“

$$(32) \quad R_v = \frac{A + (B_1^* + B_2 + B_3) e^Z + r_3 r_3' C e^{2Z}}{r_3 r_3' A + (B_0 + B_2^* + B_3^*) e^Z + C^* e^{2Z}},$$

Intensität des reflektierten Lichts bei „Schicht hinten“

$$(33) \quad R_h = \frac{r r_3' C + (B_1 + B_2^* + B_3^*) e^Z + A^* e^{2Z}}{r_3 r_3' A + (B_0 + B_2^* + B_3^*) e^Z + C^* e^{2Z}}.$$

Eine Darstellung der Gleichungen (31–33) in Determinatenform ist ebenfalls möglich, aber weniger übersichtlicher als die vorstehende symbolische Schreibweise.

Bei der zahlenmäßigen Auswertung dieser Formeln kann leicht eine Schwierigkeit eintreten. Ist nämlich die den praktischen Versuchen dienende Quarzplatte nicht auf Interferenzfähigkeit parallel geschliffen — und das dürfte zumeist der Fall sein — so ist es nicht ohne weiteres möglich, für $\cos X = \cos 4\pi n_Q l/\lambda$ und $\sin X = \sin 4\pi n_Q l/\lambda$ bestimmte Zahlenwerte anzugeben, da das Verhältnis l/λ nicht mehr definiert

ist. In diesem Falle wird — da die Oberfläche der Platte als uneben und rauh gegenüber der Wellenlänge des Lichts anzusehen ist — $\cos X$ (ber. $\sin X$) einem Mittelwert M (ber. M') zustreben, der in folgender einfacher, wenn auch nicht völlig exakter Weise bestimmt werden kann.

Berechnet man aus den Formeln (26) oder (28) [bzw. (32) oder (33)] das von einer Quarzplatte reflektierte Licht, indem man die Dicke der Metallschicht $l_M = 0$ setzt, so erhält man

$$(34) \quad R_v = R_h = R^2 = \frac{2r^2(1 - \cos X)}{1 - 2r^2 \cos X + r^4}.$$

Bei ungenau geschliffener Quarzplatte, also bei nicht eindeutig bestimmtem Verhältnis l/λ ist $\cos X$ durch den Mittelwert M zu ersetzen. Damit geht Gleichung (34) über in

$$(34a) \quad R^2 = \frac{2r^2(1 - M)}{1 - 2r^2 M + r^4}.$$

Für das Reflexionsvermögen einer planparallelen, isotropen, durchsichtigen Platte kann man nun mittels einer Reihenentwicklung — indem man die unendlichen vielen Reflexionen und Brechungen, die ein auf die Platte senkrecht einfallender Strahl erleidet, verfolgt — folgende Formel ableiten:

$$(35) \quad R^2 = \frac{2r^2}{(1 + r^2)^2}.$$

Zu dem gleichen Ausdruck gelangt W. Voigt¹⁾ durch eine Spezialisierung seiner für den Durchgang des Lichtes durch eine planparallele Platte aufgestellten Formeln. Man erkennt, daß (34a) in (35) übergeht, wenn man setzt:

$$(36a) \quad M = r^2,$$

woraus weiterhin folgt:

$$(36b) \quad M' = \pm \sqrt{1 - r^4}.$$

Die Rechnung zeigt, daß die Quadratwurzel mit positivem Vorzeichen einzuführen ist.

Die vorstehenden Betrachtungen haben dazu geführt, bei der zahlenmäßigen Auswertung der Formeln (31) bis (33), die darin auftretenden Größen $\cos X$ und $\sin X$ durch die mittels Gleichung (36a) und (36b) definierten Mittelwerte M und M' zu ersetzen.

1) W. Voigt, Kompendium d. theoret. Physik 2. S. 648.

§ 4. Der Durchgang des Lichtes

durch mehrere planparallele, isotrope, durchsichtige Platten, die sich zwischen zwei verschiedenen Medien befinden

Nachstehend sind die Formeln zusammengestellt, die es gestatten, die Amplituden des Lichtes zu berechnen, das von 1—3 planparallelen, aufeinanderliegenden, durchsichtigen, isotropen Platten reflektiert und hindurchgelassen wird.

Den Formeln liegt die Annahme zugrunde, daß eine ebene, inhomogene Welle einfarbigen Lichtes im Medium I sich fortpflanzt und der Reihe nach die folgenden Medien durchsetzt (vgl. Fig. 2).

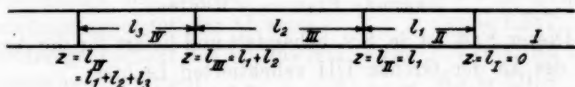


Fig. 2

Die begrenzenden Ebenen der einzelnen Medien haben — in Übereinstimmung mit der auf S. 949 gegebenen Ableitung — die Gleichungen:

$$z = l_I = 0; \quad z = l_{II} = l_1; \quad z = l_{III} = l_1 + l_2; \\ z = l_{IV} = l_1 + l_2 + l_3.$$

Behält man die in § 2 gegebene Schreibweise bei, bezeichnet also die aus den komplexen Richtungskosinus $\mathfrak{A}_1, \mathfrak{A}_2, \mathfrak{A}_3$ usw. zusammengesetzten Fresnelschen Schwächungsfaktoren für normal zur Einfallsebene schwingendes Licht mit

$$r_1 = \frac{\mathfrak{A}_1 \mathfrak{C}_1 - \mathfrak{A}_2 \mathfrak{C}_2}{\mathfrak{A}_1 \mathfrak{C}_1 + \mathfrak{A}_2 \mathfrak{C}_2}; \quad r_2 = \frac{\mathfrak{A}_2 \mathfrak{C}_2 - \mathfrak{A}_3 \mathfrak{C}_3}{\mathfrak{A}_2 \mathfrak{C}_2 + \mathfrak{A}_3 \mathfrak{C}_3} \text{ usw.}$$

und benutzt die auf S. 950 eingeführten Symbole

$$e_2 = e^{\frac{2\pi i}{\tau} \cdot \frac{\mathfrak{C}_2}{\sigma_2} \cdot l_{II}}; \quad e_2' = e^{\frac{2\pi i}{\tau} \cdot \frac{\mathfrak{C}_2}{\sigma_2} \cdot l_{II}}; \quad e_3 = e^{\frac{2\pi i}{\tau} \cdot \frac{\mathfrak{C}_3}{\sigma_3} \cdot l_{III}}; \\ e_3' = e^{\frac{2\pi i}{\tau} \cdot \frac{\mathfrak{C}_3}{\sigma_3} \cdot l_{III}} \text{ usw.},$$

so ergeben sich folgende Fälle:

a) Die einfallende Welle durchsetzt nur 1 Platte (3 Medien)

Diesen Fall, auf dem sich die übrigen aufbauen, hat W. Voigt berechnet. Man erhält für die Amplitude des an der Grenze I/II reflektierten Lichtes

$$(37) \quad \mathfrak{R} = \mathfrak{E} \frac{r_1 e_2^2 + r_2}{r_1 r_2 + e_2^2}$$

und für die Amplitude des sich im Medium III fortpflanzenden Lichtes

$$(38) \quad \mathfrak{D} = \mathfrak{E} \frac{(1 + r_1)(1 + r_2) e_2 e_3'}{r_1 r_2 + e_2^2}.$$

Diese Formeln gelten, wie auch die folgenden, sowohl für die normal, als auch die parallel zur Einfallsebene schwingenden Komponenten des Lichtes.

- b) Die einfallende Welle durchsetzt zwei aufeinander liegende Platten (4 Medien).

Dieser Fall ist in § 2 behandelt und liefert für die Amplitude des an der Grenze I/II reflektierten Lichtes

$$(39) \quad \mathfrak{R} = \mathfrak{E} \frac{r_2(1 + r_1 r_2 e_3^2) e_2'^2 + (r_1 e_2^2 + r_2) e_3^2}{(r_1 r_2 + e_2^2) e_3^2 + r_2(r_1 + r_2 e_2^2) e_3'^2}$$

und für die Amplitude des im Medium IV sich fortpflanzenden Lichtes

$$(40) \quad \mathfrak{D} = \mathfrak{E} \frac{(1 + r_1)(1 + r_2)(1 + r_3) e_2 e_3' e_3'^2}{(r_1 r_2 + e_2^2) e_3^2 + r_2(r_1 + r_2 e_2^2) e_3'^2}.$$

- c) Die einfallende Welle durchsetzt drei aufeinander liegende Platten (5 Medien)

Man erhält für die Amplitude des an der Grenze I/II reflektierten Lichtes

$$(41) \quad \mathfrak{R} = \mathfrak{E} \frac{(1 + r_1 r_2 e_2^2)(r_3 e_4^2 + r_4 e_3'^2) e_2'^2 + (r_1 e_2^2 + r_2)(r_3 r_4 e_3'^2 + e_4^2) e_3^2}{(r_1 r_2 + e_2^2)(r_3 r_4 e_3'^2 + e_4^2) e_3^2 + (r_1 + r_2 e_2^2)(r_3 e_4^2 + r_4 e_3'^2) e_2'^2}$$

und für die Amplitude des im Medium V sich fortpflanzenden Lichtes

$$(42) \quad \mathfrak{D} = \mathfrak{E} \frac{(1 + r_1)(1 + r_2)(1 + r_3)(1 + r_4) e_2 e_2' e_3 e_3' e_4 e_4'}{(r_1 r_2 + e_2^2)(r_3 r_4 e_3'^2 + e_4^2) e_3^2 + (r_1 + r_2 e_2^2)(r_3 e_4^2 + r_4 e_3'^2) e_2'^2}.$$

Dieser letzte Fall (5 Medien) ist berechnet worden einmal, um die Gesetzmäßigkeiten im Aufbau vorstehender Formeln überblicken zu können, und zweitens, da Spezialfälle desselben von praktischem Interesse sind, zum Beispiel der Durchgang des Lichtes durch zwei planparallele, durchsichtige Platten gleicher Substanz, die durch eine Luftschicht getrennt sind.

§ 5. Theoretische Werte des reflektierten und hindurchgelassenen Lichtes einer auf Quarz niedergeschlagenen, durchsichtigen Platinschicht als Funktion der Schichtdicke des Platins

Die in § 3, S. 955, gewonnenen Formeln (30) bis (33) sind dazu benutzt worden, um das von einer durchsichtigen Platinschicht reflektierte und hindurchgelassene Licht unter der Voraussetzung \perp Inzidenz zu berechnen. Die Platinschicht ist auf einer planparallelen, senkrecht zur optischen Achse geschnittenen Quarzscheibe von 1 mm Dicke niedergeschlagen. Die Rechnung ist mit folgenden Zahlenwerten ausgeführt:

Wellenlänge des Lichtes	$\lambda = 406,6 \mu\mu$
Brechungsexponent des Quarzes	$n_Q = 1,557$
Brechungsexponent des Platins $N(1 - i\kappa)$	$N = 1,783^1)$
Extinktionskoeffizient	$N\kappa = 3,014$

Die erhaltenen Resultate (durchgehendes und reflektiertes Licht in Prozenten der einfallenden Intensität) sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt und in der Fig. 3 durch die drei ausgezogenen Kurven wiedergegeben.

Tabelle 1

Schichtdicke des Pt in $\mu\mu$	Durchgehend. Licht	Reflektiertes Licht „Schicht vorn“	Reflektiertes Licht „Schicht hinten“	Schichtdicke des Pt in $\mu\mu$	Durchgehend. Licht	Reflektiertes Licht „Schicht vorn“	Reflektiertes Licht „Schicht hinten“
0	0,909	0,089	0,089	10	0,327	0,091	0,289
1	0,816	0,047	0,085	12	0,272	0,129	0,338
2	0,732	0,022	0,103	15	0,208	0,183	0,403
3	0,657	0,010	0,109	18	0,160	0,231	0,455
4	0,592	0,009	0,131	20	0,135	0,258	0,484
5	0,534	0,013	0,155	25	0,088	0,311	0,540
6	0,482	0,024	0,182	30	0,057	0,343	0,566
7	0,437	0,038	0,208	40	0,024	0,373	0,588
8	0,396	0,045	0,226				

Besonders charakteristisch ist der Verlauf des reflektierten Lichtes in der Stellung „Schicht hinten“. Man erkennt ein ausgeprägtes Minimum der Reflexion bei einer Schichtdicke von etwa $4 \mu\mu$, eine Unstetigkeitsstelle bei $7 \mu\mu$ und findet,

1) E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. 8. S. 432. 1902; vgl. auch Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 5. Aufl. Bd. II. S. 905.

daß erst bei einer Schichtdicke von ungefähr $10\ \mu\mu$ der ursprüngliche Betrag der Reflexion (etwa 9 Proz.) wieder erreicht ist.

Diese 3 Kurven zeigen noch nicht den genauen Verlauf der reflektierten und hindurchgelassenen Intensität, da bei ihrer Ableitung die Quarzabsorption vernachlässigt worden ist. Soll dieselbe berücksichtigt werden, so muß der Brechungsexponent des Quarzes als komplexe Größe, also etwa in der Form

$$n_0 = n(1 - i\gamma)$$

eingeführt werden. Um die ohnehin umständliche Zahlenrechnung nicht noch mehr zu erschweren, ist jedoch die Quarzabsorption unberücksichtigt gelassen worden, zumal der dadurch entstehende Fehler bei der geringen Absorption der dünnen Quarzscheibe für violettes Licht ($406,6\ \mu\mu$) nur gering ist.

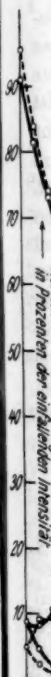
Berechnet man zum Vergleich das Reflexions- und Durchlässigkeitsvermögen einer auf Quarz befindlichen Platinschicht mit den gleichen Zahlenwerten nach der 1-Plattentheorie [Formeln (37) und (38), S. 958], also unter Vernachlässigung der Reflexionsgrenze Quarz/Luft, wie dies z. B. Partzsch und Hallwachs¹⁾ getan haben, so erhält man die in Tab. 2 zusammengestellten Resultate.

Tabelle 2

Schicht- dicke Pt in $\mu\mu$	Durch- gehend. Licht	Reflek- tiertes Licht „Schicht hinten“	Reflek- tiertes Licht „Schicht vorn“	Schicht- dicke Pt in $\mu\mu$	Durch- gehend. Licht	Reflek- tiertes Licht „Schicht hinten“	Reflek- tiertes Licht „Schicht vorn“
0	0,952	0,047	0,047	10	0,310	0,137	0,329
1	0,888	0,022	0,093	12	0,256	0,180	0,374
2	0,740	0,012	0,099	15	0,192	0,221	0,428
3	0,656	0,015	0,131	18	0,148	0,283	0,474
4	0,584	0,021	0,162	20	0,121	0,316	0,488
5	0,522	0,035	0,193	25	0,079	0,380	0,541
6	0,468	0,053	0,235	30	0,051	0,417	0,565
7	0,421	0,072	0,251	40	0,021	0,450	0,585
8	0,380	0,094	0,280				

In Fig. 3 sind diese Werte durch die drei gestrichelt gezeichneten Kurven dargestellt. Man erkennt, daß man für das reflektierte Licht „Schicht vorn“ bei größerer Schichtdicke

1) A. Partzsch u. W. Hallwachs, a. a. O.



(oberhalb $20 \mu\mu$) und für das durchgehende Licht nach beiden Theorien (1- und 2-Plattentheorie) ungefähr die gleichen Werte erhält. Hingegen sind die Abweichungen beim reflektierten Licht in der Stellung „Schicht vorn“ unterhalb $20 \mu\mu$ und beim reflektierten Licht „Schicht hinten“, sehr beträchtlich. Das

Theoretische Werte des durchgehenden und reflektierten Lichtes einer auf Quarz niedergeschlagenen Platinschicht als Funktion der Schichtdicke des Platins.

$$\begin{aligned}\lambda &= 406,6 \mu\mu \\ N &= 1,788 \\ N_{\infty} &= 3,014\end{aligned}$$

Ausgezogene Kurven:

Durchgang des Lichtes nach der „2-Platten-Theorie“ (4 Medien)

Gestrichelte Kurven:

Durchgang des Lichtes nach der „1-Platten-Theorie“ (3 Medien)

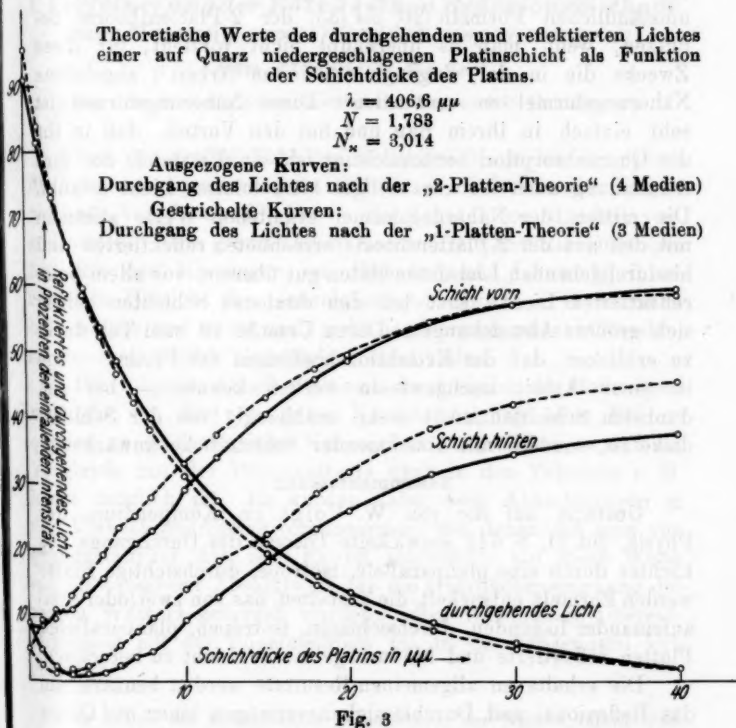


Fig. 3

nach der 1-Plattentheorie berechnete reflektierte Licht zeigt im allgemeinen zu hohe Werte, und das Minimum der Reflexion in der Stellung „Schicht hinten“ ist stark nach kurzen Schichtdicken zu ($2 \mu\mu$) verschoben.

Bei der Größe dieser Abweichung dürfte es daher im allgemeinen nicht angängig erscheinen, die nach der 1-Plattentheorie erhaltenen Kurven zu benutzen, um aus ihnen — bei bekanntem, experimentell bestimmtem Reflexions- und Durch-

lässigkeitsvermögen — die Dicke durchsichtiger, auf Quarz niedergeschlagener Platinschichten zu ermitteln.

Man wird also immer dann, wenn es sich um größere Genauigkeit handelt, zur Dickenbestimmung durchsichtiger, auf einer Trägersubstanz niedergeschlagenen Metallschichten die umständlichen Formeln (30) bis (33) der 2-Plattentheorie benutzen, wenn man es überhaupt nicht vorzieht, für diese Zwecke die in der eingangs erwähnten Arbeit¹⁾ abgeleitete Näherungsformel zu verwenden. Diese Näherungsformel ist sehr einfach in ihrem Bau und hat den Vorteil, daß in ihr die Quarzabsorption berücksichtigt ist, ein Umstand, der ihre Anwendung auch für kurzwelliges ultraviolettes Licht erlaubt. Die mittels der Näherungsformel erhaltenen Werte stimmen mit den aus der 2-Plattentheorie errechneten reflektierten und hindurchgehenden Lichtintensitäten gut überein, vor allem beim reflektierten Licht. Erst bei den dünnsten Schichten zeigen sich größere Abweichungen. Deren Ursache ist zum Teil darin zu erblicken, daß der Extinktionskoeffizient des Platins — wie in jener Arbeit nachgewiesen werden konnte — bei den dünnsten Schichten nicht mehr unabhängig von der Schichtdicke ist, sondern mit abnehmender Schichtdicke anwächst.

Zusammenfassung

Gestützt auf die von W. Voigt im Kompendium der Physik, Bd. II. S. 643 entwickelte Theorie des Durchgangs des Lichtes durch eine planparallele, isotrope, durchsichtige Platte werden Formeln entwickelt, die gestatten, das von zwei (oder drei) aufeinander liegenden, durchsichtigen, isotropen, planparallelen Platten reflektierte und hindurchgelassene Licht zu berechnen.

Die erhaltenen allgemeinen Resultate werden benützt, um das Reflexions- und Durchlässigkeitsvermögen einer auf Quarz niedergeschlagenen Metallschicht (Platin) bei senkrechter Inzidenz des Lichtes zahlenmäßig zu bestimmen.

Hrn. Prof. Dember sage ich für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse und die mir gegebenen Anregungen meinen besten Dank.

Dresden, Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule, Februar 1927.

1) H. Goldschmidt u. H. Dember, a. a. O.

(Eingegangen 22. Februar 1927)

4. Verfeinerung der Eötvösschen Reflexionsmethode zur Messung von Oberflächenspannungen; von Helmut Moser

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg¹⁾)

Von der großen Zahl der statischen Methoden der Oberflächenspannungsmessung ist bisher nur die verfeinerte Bügelmethode von Lenard²⁾ bis in die Zehntel von Hundert vorgegangen.³⁾ Die grundsätzlich einwandfreie Reflexionsmethode hat seit den Messungen von Eötvös⁴⁾ und Lenard⁵⁾ ihren Stand in Hinsicht der Genauigkeit von etwa 1 v. H. ziemlich beibehalten und es ist noch nicht der Versuch gemacht worden, sie zu vergrößerter Genauigkeit auszubilden.

Die folgende Arbeit stellt sich die Aufgabe, die Reflexionsmethode von Eötvös unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen zu größtmöglicher Genauigkeit auszubilden, so daß ein Vergleich mit der Bügelmethode auch in den Zehnteln v. H. leicht möglich ist. Es wurden dabei zwei Abänderungen in der Versuchsanordnung vorgenommen, von denen die eine von grundsätzlicher Art ist. Es ist schließlich auf diese Weise ein einwandfreier Absolutwert für die Oberflächenspannung des reinen Wassers gefunden worden, wobei vollständige Übereinstimmung mit der Bügelmethode bis in die Tausendstel sich zeigte.⁶⁾

1) I. Teil der Heidelberger Dissertation, der Naturw.-Math. Fak. vorgelegt am 7. I. 1927.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 74. S. 381 ff. 1924.

3) Siehe die Kritik der Methoden der Oberflächenspannungsmessung bei P. Lenard, a. a. O.

4) R. v. Eötvös, Math. és természeti értesítő 3, Heft 4. (Eine kurze Beschreibung der Methode findet sich in Wied. Ann. 27. S. 448. 1886.)

5) P. Lenard, a. a. O. S. 384 (Note 1), 386.

6) Vgl. hierzu eine demnächst in den Annalen erscheinende Arbeit über den „Absolutwert der Oberflächenspannung des reinen Wassers nach der Bügelmethode und seine Abhängigkeit von der Temperatur“.

Schon Hr. Lenard¹⁾ hat auf die Schwierigkeiten hingewiesen, die einer Durchführung der Reflexionsmethode zu größter Genauigkeit im Wege stehen. Es kommt bei dieser

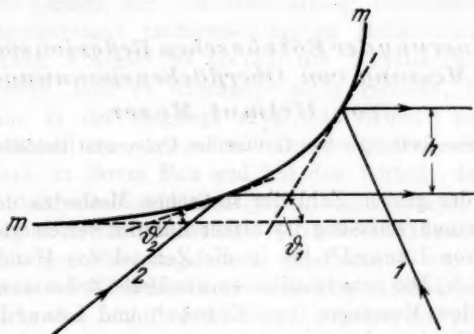


Fig. 1

Methode darauf an, den vertikalen Abstand h (Fig. 1) der Reflexe zweier Strahlen 1 und 2, die den Flüssigkeitsmeniskus m unter bekannten Richtungen getroffen haben, zu messen. Der Abstand der beiden Reflexe

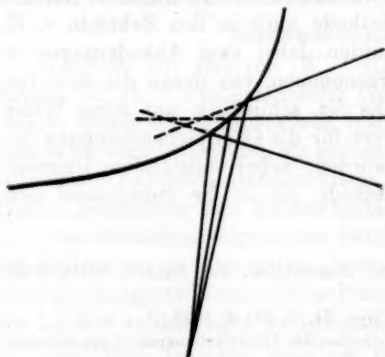


Fig. 2

beträgt im günstigsten Falle 2,8 mm und kommt in der Oberflächenspannungsformel in der zweiten Potenz vor, so daß er, will man zu einer Genauigkeit von ein Zehntel v. H. gelangen, auf 0,0015 mm genau, also mit starker Vergrößerung, gemessen werden muß. Dieser Messung treten jedoch mehrere Schwierigkeiten entgegen.

Das Licht der beiden Reflexe ist sehr inhomogen (vgl. Fig. 2) und macht daher ein scharfes Einstellen bei wachsender Ver-

1) P. Lenard, a. a. O., S. 384.

Vergrößerung immer weniger möglich. Bei sehr starker Vergrößerung treten schließlich Interferenzerscheinungen auf, so daß die Einstellungsgenauigkeit durch die Grobheit des Lichtes begrenzt wird. Schon bei der Durchführung der ursprünglichen von Eötvös angegebenen Form der Methode (im folgenden mit Reflexionsmethode I bezeichnet) konnte diesem Übelstande teilweise durch Anbringen einer geeigneten Blende am Objektiv des Beobachtungsmikroskops abgeholfen werden. Da hierbei noch mit kathetometrischer Parallelverschiebung gearbeitet wurde, zeigte sich die weitere Schwierigkeit, die Sehrichtungen genügend genau parallel und horizontal zu halten. Es wurde daher eine solche Parallelverschiebung des Beobachtungsmikroskops durch meßbares Senken der Flüssigkeitsoberfläche ersetzt und also ganz vermieden, und es ist dies in der ersten Abänderung der Versuchsanordnung geschehen (Reflexionsmethode II). Nicht ohne Einfluß auf die Messung sind die Wände des Glastroges, in dem sich die zu untersuchende Flüssigkeit befindet, da sie von den zu messenden Lichtstrahlen durchsetzt werden. Sie müssen planparallel sein und vertikal stehen. Wenn letzteres nicht genügend genau der Fall war, konnten Korrekturen angebracht werden. Vollständig ausgeschlossen war jedoch ein Einfluß der Trogwände bei der grundsätzlichen Abänderung der Methode durch Messung des horizontalen Abstandes zweier vertikal reflektierter Strahlen. (Reflexionsmethode III).¹⁾

A. Reflexionsmethode I (nach Eötvös)

Aus dem Vertikalabstand h (Fig. 1) zweier an einem Meniskus horizontal reflektierter Strahlen und den Winkeln ϑ_1 und ϑ_2 , die die Tangenten an den reflektierenden Stellen mit der Horizontalen bilden, ergibt sich die Oberflächenspannung α einer Flüssigkeit vom spez. Gewichte s nach der Formel:

$$(1) \quad \alpha = \left[\frac{h}{2 \left(\sin \frac{\vartheta_1}{2} - \sin \frac{\vartheta_2}{2} \right)} \right]^2 \cdot (s - s') \frac{mg}{mm}$$

s' bedeutet die Dichte der den Meniskus umgebenden Luft.

1) R. v. Eötvös erwähnt, daß er eine solche Abänderung bei speziellen Untersuchungen getroffen habe. Wied. Ann. 27. S. 451. 1886.

1. Versuchsanordnung

Zur Messung der Höhendifferenz h diene ein Kathetometer mit kleinem Skalenbereich. Das Beobachtungsmikroskop m mit etwa 50 facher Vergrößerung lag an vier Punkten unterstützt in der Fassung f und war darin um seine Achse drehbar. Die Wasserwaage w konnte zum Nachweis kleiner Drehungen oben aufgesetzt werden. Die Vertikalverschiebung des Beobachtungsmikroskops wurde durch eine Schraube v

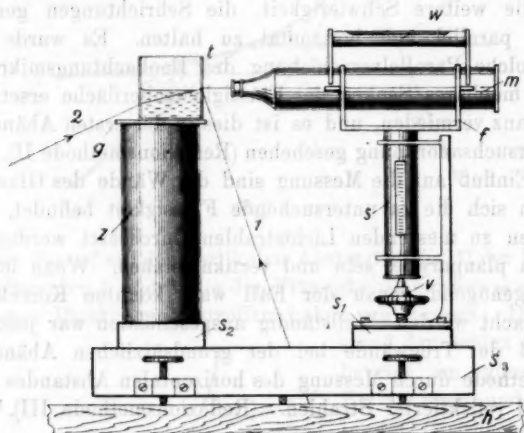


Fig. 3

bewirkt und mit einem feststehenden Mikroskop (in Fig. 3 nicht gezeichnet) an der Skala s abgelesen. Das ganze Kathetometer war auf einem Eisenschlitten s_1 aufgeschraubt, der auf Eisenschienen s_2 in der Horizontalen verschoben werden konnte. Auf letzteren befand sich in einiger Entfernung ein zweiter Eisenschlitten s_2 , auf dem etwas nach hinten versetzt ein dickwandiger Messingzylinder z angebracht war. Eine auf diesen oben aufgeklebte Spiegelglasplatte g sprang etwas nach vorne vor, so daß auch Strahlen von unten in den daraufgestellten Leyboldschen Glastrog t gelangen konnten. Die Höhe des

Zylinders war so bemessen, daß der Flüssigkeitsmeniskus im Troge t in den Sehbereich des Mikroskopes m fiel.

Der ganze Apparat war auf einer zwei Zentimeter dicken Holzplatte h aufgestellt, die ihrerseits auf einer erschütterungsfreien Steinkonsole befestigt war, über die sie etwas vorsprang. In der Mitte dieses Vorsprunges war die Holzplatte mit einem Loch versehen, so daß der in Fig. 3 gezeichnete Strahl 1 an den Meniskus gelangen konnte.

Als Lichtquelle wurde für Strahl 2 eine Einfadenlampe und für Strahl 1 wegen der Schwäche des reflektierten Lichtes eine 2500-kerzige Nitralampe benutzt. Beide Lampen waren in einem Abstand von 1—2 m vom Meniskus aufgestellt.

Die Winkel ϑ_1 und ϑ_2 konnten ermittelt werden durch Messung der rechtwinkligen Koordinaten der Lampen von den Eintrittsstellen der Strahlen in den Glastrog aus, wobei noch ihrer Brechung im Glastrog Rechnung zu tragen war. Es wurden hierzu zwei Holzmaßstäbe benutzt, von denen der eine horizontal auf dem Rande der Holzplatte h befestigt war und der andere, der an diesem gleiten konnte, sich nach Art eines Lotes vertikal einstellte.

2. Fehlerquellen, ihre teilweise Beseitigung und ihre Einflüsse auf das Resultat

In diesem Abschnitt wird gezeigt, daß manche Fehlerquellen teils durch geeignete experimentelle Eingriffe, teils auch durch Korrekturen ganz oder doch genügend weitgehend vermieden werden konnten. War ersteres nicht der Fall, so wurde ihr Einfluß auf das Resultat angegeben. Handelte es sich dabei um das Zusammenwirken mehrerer Einflüsse, so wurde die Rechnung mit Gaussschen Fehlerquadraten durchgeführt.

Es werden zunächst die Einflüsse der Beobachtungsfehler auf das Resultat untersucht. Diese lassen sich durch die Differentialquotienten von α nach den mit Fehlern behafteten Größen auf der rechten Seite der Gleichung (1) angeben. Für die Winkel ϑ_1 und ϑ_2 sind die Lampenkoordinaten und der Brechungsindex des Wassers maßgebend. Außerdem werden auch Fehler bei der Temperaturmessung berücksichtigt.

Die übrigen Fehler sind darin begründet, daß die Voraus-

setzungen, unter denen die Oberflächenspannungsformel (1) abgeleitet wurde, bei der Messung nur bis zu einem gewissen Grade erfüllt sind. Vorausgesetzt war Horizontalität und damit auch Parallelität der beiden reflektierten Strahlen. Auch sei hier besonders darauf hingewiesen, daß man es nicht mit geraden Linien, sondern mit inhomozentrischen Strahlbündeln zu tun hat¹⁾, denn die reflektierten Strahlen in Fig. 2 schneiden sich bei der Rückwärtsverlängerung nicht in demselben Punkt.

In den zur Berechnung der Winkel ϑ_1 und ϑ_2 aus den Lampenkoordinaten und dem Brechungsindex des Wassers nötigen Gleichungen wird ferner auch verlangt, daß die Wände des Glastroges planparallel sind und vertikal stehen.

a) Formeln zur Berechnung der Fehlereinflüsse auf das Resultat

Es werden im folgenden der Einfachheit halber die Einflüsse der mathematisch faßbaren Fehlerquellen auf die Höhendifferenz h , die in der Oberflächenspannungsformel (1) im Quadrat vorkommt, statt auf α angegeben.

α) Einflüsse der Beobachtungsfehler.

h als Funktion von ϑ ergibt sich aus Gleichung (1), wenn $\frac{\vartheta_s}{2} = 0$ gesetzt und h deshalb von der ebenen Wasseroberfläche an gemessen wird, zu²⁾

$$(2) \quad h = 2 \sqrt{\frac{\alpha}{s}} \cdot \sin \frac{\vartheta}{2}.$$

ϑ als Funktion der Lampenkoordinaten a (horizontal) und b (vertikal) und des Brechungsindex n ergibt sich für Strahl 2 bzw. 1 (Fig. 1) zu

$$(3) \quad \vartheta = \frac{1}{2} \arcsin \frac{b}{n \sqrt{a^2 + b^2}}$$

bzw.

$$(4) \quad \vartheta = \frac{1}{2} \left(180^\circ - \arcsin \frac{b}{n \sqrt{a^2 + b^2}} \right).$$

Aus den Gleichungen (2) und (3) bzw. (4) folgen die Differentialquotienten

1) Vgl. P. Lenard, a. a. O. S. 384.

2) s kann hierbei vernachlässigt werden.

$$(5) \quad \left| \frac{dh}{da} \right| = \frac{a \cdot b \cdot \cos \frac{\vartheta}{2}}{2(a^2 + b^2) \sqrt{n^2(a^2 + b^2) - b^2}} \sqrt{\frac{\alpha}{s}}.$$

$$(6) \quad \left| \frac{dh}{db} \right| = \frac{a^2 \cos \frac{\vartheta}{2}}{2(a^2 + b^2) \sqrt{n^2(a^2 + b^2) - b^2}} \sqrt{\frac{\alpha}{s}}.$$

$$(7) \quad \left| \frac{dh}{dn} \right| = \frac{b \cdot \cos \frac{\vartheta}{2}}{2n \sqrt{n^2(a^2 + b^2) - b^2}} \sqrt{\frac{\alpha}{s}}.$$

β) Bei Betrachtung der *Fehlereinflüsse infolge Abweichungen der Sehrichtungen von der Horizontalen* können drei Fälle unterschieden werden:

β_1) Beide Sehrichtungen sind parallel, weichen aber um den Winkel ε von der Horizontalen ab. Für $\varepsilon < 2'$ kann die Größe des hierdurch an der Höhendifferenz h entstehenden Fehlers mit großer Annäherung zu

$$(8) \quad \Delta h = l \cdot \operatorname{tg} \varepsilon$$

berechnet werden, wobei l der horizontale Abstand der beiden reflektierenden Stellen des Meniskus bedeutet.

β_2) Die beiden Sehrichtungen bilden den Winkel ε' miteinander. Dieser ist entstanden durch eine Drehung des Beobachtungsmikroskops bei der Vertikalverschiebung um eine Achse, die oberhalb des Unterstützungspunktes durch seine optische Achse gehend angenommen wird und auf dieser senkrecht steht. Bezeichnet man den Abstand der Drehachse vom Meniskus mit f , so wird die Höhendifferenz h um das Stück

$$(9) \quad \Delta' h = f \cdot \operatorname{tg} \varepsilon'$$

größer bzw. kleiner gemessen als bei parallelen Sehrichtungen.

β_3) Ein Strahl erscheint an zwei um $\Delta'' h$ voneinander verschiedenen Stellen im Mikroskop, wenn dessen optische Achse unter zwei verschiedenen Richtungen, die den Winkel ε'' miteinander bilden, nach demselben Punkt am Meniskus zielt. Unter der vereinfachenden Annahme, daß die Lichtquelle unendlich fern steht, läßt sich die Ungleichung

$$(10) \quad \Delta'' h \leq 4 \sin \frac{\varepsilon''}{8} \sqrt{\frac{\alpha}{s}}$$

herleiten.

γ) *Einflüsse von Abweichungen der Trogwände von der Vertikalen.*

Ist die dem Beobachtungsmikroskop abgewandte Seite des Troges unter dem Winkel ε_2 gegen die Vertikale geneigt, so ergibt sich die neue Größe des zu Strahl 2 (Fig. 1) gehörigen Winkels ϑ_2 zu

$$(11) \quad \vartheta_2' = \frac{1}{2} \left\{ \arcsin \frac{b_2 \cos \varepsilon_2 + a_2 \sin \varepsilon_2}{n \sqrt{a_2^2 + b_2^2}} - \varepsilon_2 \right\}.$$

Er hat sich also geändert um den Betrag

$$(12) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta \vartheta_2 &= \vartheta_2' - \vartheta_2 \\ &= -\frac{1}{2} \left\{ \arcsin \frac{b_2}{n \sqrt{a_2^2 + b_2^2}} - \arcsin \frac{b_2 \cos \varepsilon_2 + a_2 \sin \varepsilon_2}{n \sqrt{a_2^2 + b_2^2}} + \varepsilon_2 \right\}. \end{aligned} \right.$$

Wird $\Delta \vartheta_2$ in Bogenmaß bestimmt, so läßt sich mit Hilfe der Ableitung von Gleichung (2) der Einfluß auf h angeben.

Ist die dem Beobachtungsmikroskop zugewandte Seite des Troges unter dem Winkel ε_1 gegen die Vertikale geneigt, so ist die obige Korrektur entsprechend an Winkel ϑ_1 anzubringen. Es entstehen aber noch weitere Fehler sowohl an den Winkeln ϑ_1 und ϑ_2 als auch an h , da die beiden Reflexe bei horizontalem Austritt aus dem Glastrog nicht auch vom Meniskus bis zur Glaswand horizontal laufen.

Man kann sich auf die folgenden drei Korrekturen beschränken.

$$(13) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta \vartheta_1 &= \frac{1}{2} \left\{ \arcsin \frac{b_1}{n \sqrt{a_1^2 + b_1^2}} - \arcsin \frac{b_1 \cos \varepsilon_1 - a_1 \sin \varepsilon_1}{n \sqrt{a_1^2 + b_1^2}} \right. \\ &\quad \left. - \varepsilon_1 - \chi \right\}; \end{aligned} \right.$$

$$(14) \quad \Delta' \vartheta_2 = -\frac{1}{2} \chi;$$

$$(15) \quad \Delta''' h = l \cdot \operatorname{tg} \chi,$$

wobei $\chi = \varepsilon_1 - \arcsin \left(\frac{\sin \varepsilon_1}{n} \right)$ und l die unter β_1 angegebene Größe bedeutet. Die Winkel ε_1 und ε_2 sind positiv zu nehmen, wenn die oberen Kanten der Trogwände gegen das Beobachtungsmikroskop geneigt sind.

b) Grad der experimentellen Beseitigung der Fehlerquellen; Prüfung und Anwendung der Formeln

1. Die Genauigkeit der *Höhendifferenzmessung* hing in erster Linie von der Einstellgenauigkeit im Beobachtungsmikroskop von $\pm 0,003$ mm ab und ergab sich bei einer Ablesegenauig-

keit im feststehenden Mikroskop von $\pm 0,002$ mm und nach Berücksichtigung von Teilfehlern an der Skala s (Fig. 3) bei einmaliger Bestimmung von h im Mittel zu $\pm 0,006$ mm, wodurch $\pm 0,43$ v. H. Fehler an α entstehen konnten.¹⁾

2. *Lampenkoordinatenmessung.* Die Nitralampe, von der Strahl 1 (Fig. 1) kam, besaß acht Drahtspiralen und war so aufgestellt, daß diese in Strahlrichtung hintereinander lagen. Von einer beliebigen Spirale aus bis zur Eintrittsstelle des Strahles am Glastrog, die mittels eines Schirmes ausfindig gemacht wurde, konnten die zu Strahl 1 gehörigen Koordinaten a_1 und b_1 bei möglichster Vermeidung von Parallaxenfehlern auf ± 8 mm genau gemessen werden. Die zu Strahl 2 gehörigen Koordinaten a_2 und b_2 waren nur mit ± 3 mm Fehler behaftet, da eine Messung von der Spitze der Einfadenlampe aus besser möglich war. Einseitige Fehler, die dadurch entstehen konnten, daß die Spitze sich nicht genau in der Richtung des Glühdrahtes befand, wurden durch Drehen der Lampe nach einer Messung um 90° ausgeglichen. Die Einflüsse der Koordinatenfehler auf h wurden aus den Gleichungen (5) und (6) berechnet und ergaben dieselben Größen, die auch experimentell aus den Höhenänderungen der Reflexe im Mikroskop beim Verschieben der Lichtquellen in den betreffenden Richtungen um entsprechende Beträge erhalten wurden. Die mit Fehlerquadraten durchgeführte Rechnung lieferte bei einmaliger Bestimmung sämtlicher 4 Koordinaten einen mittleren Fehler an h von $\pm 0,0027$ mm oder an α von $\pm 0,19$ v. H.

3. Die Ungenauigkeit der beiden Brechungsindizes

$n_1 = 1,3339 (\pm 0,0011)$ und $n_2 = 1,3329 (\pm 0,0008)$ für Wasser-Luft bei 18°C^2) rührt daher, daß die Intensitätsmaxima der beiden Lampen bei $570 \mu\mu$ (Nitralampe) und bei $600 \mu\mu$ (Einfadenlampe) nur auf $\pm 30 \mu\mu$ genau bestimmt

1) Zur Umrechnung in Hundertteile von α sind folgende Werte benutzt worden, wie sie annähernd den bei Methode I vorhandenen Verhältnissen entsprechen

$$h = 2,8 \text{ mm}; \quad \vartheta_1 = 66^\circ; \quad \vartheta_2 = 4^\circ 30'; \quad n = 1,334$$

$$a_1 = 23 \text{ cm}; \quad b_1 = 113 \text{ cm}; \quad a_2 = 142 \text{ cm}; \quad b_2 = 30 \text{ cm}.$$

2) F. Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Physik 1921, Tabelle 24. S. 700.

werden konnten. Es können hierdurch, wie die Anwendung der Gleichung (7) zeigt, nur $\pm 0,07$ v. H. Fehler an α entstehen.

4. Ein Einfluß auf α wegen einer Ungenauigkeit des *spezifischen Gewichtes* des Wassers kommt nicht in Betracht, da dieses mit großer Genauigkeit bekannt ist.¹⁾ Das spezifische Gewicht s' der Luft kann mit genügender Genauigkeit bei sämtlichen Messungen für einen mittleren Barometerstand von 750 mm Hg und eine mittlere Temperatur von 18°C zu $0,0012 \text{ g/cm}^3$ angenommen werden. Der Wasserdampf in der Luft kann vernachlässigt werden

5. Die *Temperatur* des Wassers im Glastrog unterschied sich um höchstens $\pm 0,5^\circ\text{C}$ von der Temperatur der Umgebung und wurde mit einem in zehntel Grade geteilten Quecksilberthermometer aus Jenaer Glas gemessen. Dieses zeigte beim Vergleich mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Normalthermometer keine Fehler über $\pm 0,1^\circ\text{C}$ in der Nähe der Zimmertemperatur, wodurch höchstens $\pm 0,02$ v. H. Fehler an α entstehen können. (Temperaturkoeffizient für Wasser bei $18^\circ = 0,0158 \text{ mg/mm } ^\circ\text{C}.$ ²⁾

6. *Horizontalität der Sehrichtungen.* Die geometrische Achse des Beobachtungsmikroskops konnte mit Hilfe der Wasserwaage w (Fig. 3), die gewendet wurde, auf $\pm 60''$ genau horizontal gestellt werden. Da sie jedoch nicht mit der optischen Achse zusammenfiel, wurde dieselbe Messung noch nach einer Drehung des Mikroskops von 180° um seine Achse ausgeführt. Unter Berücksichtigung geringer Abweichungen des Mikroskops von der Zylinderform läßt sich die Genauigkeit der Horizontalstellung zu $\pm 70''$ angeben, und der unter $(2, a, \beta_1)$ beschriebene Fehler berechnet sich zu $\pm 0,17$ v. H. von $\alpha \cdot (l = 7 \text{ mm})$.

7. Waren die *Sehrichtungen nicht parallel*, so konnte der Winkel, den sie miteinander bildeten, mit Hilfe der Wasserwaage auf $\pm 0,2$ Skt. genau, entsprechend $\pm 4''$, bestimmt und mit Hilfe der Gleichung (9) ($f = 130 \text{ mm}$) eine entsprechende Korrektur an h angebracht worden. Diese ergab sich sowohl durch Rechnung als auch experimentell zu $0,013 \text{ mm/Skt. Die}$

1) a. a. O., Tabelle 4, S. 681.

2) Vgl. Fußnote 6, S. 963.

Größe des nicht mehr eliminierbaren Fehlers wird zu $\pm 0,18$ v. H. von α berechnet.

Die Eichung der Wasserwage durch Messung der Libellenverschiebung nach dem Unterlegen eines Aluminiumblättchens von bekannter Dicke auf ihrer einen Seite ergab mit Berücksichtigung von Kontrollversuchen, bei denen der Winkel bestimmt wurde, um den ein Fernrohr bei bekannter Libellenverschiebung an der aufgesetzten Wasserwage gedreht worden war, im Mittel $20,3''/\text{Skt.}$

Bei den obigen Fehlerberechnungen war noch vorausgesetzt, daß die Reflexe bei einer unter dem Winkel ϵ'' gegen die Horizontale geneigten Sehrichtung von denselben Stellen am Meniskus kommen, wie bei horizontaler Sehrichtung. (Vgl. 2, α, β_3 .) Daß dies genügend genau der Fall war, zeigt die Anwendung der für diesen Zweck abgeleiteten Ungleichung (10), die für $\epsilon'' = 20'' \Delta'' h$ kleiner als $0,0001 \text{ mm}$ liefert.

8. Die *Inhomozentrität* des vom Meniskus reflektierten Lichtes (vgl. auch Fig. 2) machte sich besonders bei Strahl 2 (Fig. 1) bemerkbar, der sich als ein ziemlich breiter Lichtstreifen im Mikroskop zeigte und auf den sich daher niemals scharf einstellen ließ. Diesem Übelstande konnte durch Anbringen einer Blende am Objektiv des Beobachtungsmikroskopes in Form eines horizontalen Spaltes von $0,5 \text{ mm}$ Breite sehr weitgehend abgeholfen werden. Eine zweite Blende am Okular war nicht nötig, da von jedem Punkt des Meniskus Licht nur nach einer einzigen Richtung ausgeht. Um die optische Achse des Mikroskops parallel zur Verschiebungsrichtung (der Schiene s_3 , Fig. 3) zu stellen — eine Horizontalverschiebung war bei jeder Messung notwendig, denn die beiden Reflexe befanden sich nicht in derselben Vertikalebene — wurde die Blende folgendermaßen angebracht. Am Objektiv war eine Messingplatte befestigt, deren Fläche senkrecht zur Mikroskopachse stand und die in der Mitte ein Loch von der Größe des Objektivs hatte. Auf dieser haftete mittels Klebstoff eine dünne Aluminiumplatte mit $0,5 \text{ mm}$ breitem Spalt. Diese wurde durch Verschieben nach oben oder unten so eingestellt, daß eine Verschiebung des Mikroskops samt seinem Schlitten auf der Schiene s_3 (Fig. 3) keine

Vertikalverschiebung eines Strahles im Mikroskop mehr zur Folge hatte. In diesem Falle war die optische Achse parallel zur Schiene s_3 , die mittels einer Wasserwage auf $\pm 60''$ genau horizontal gestellt werden konnte, zugleich eine Kontrolle für die unter (2, b, 6) beschriebene Horizontalstellung. Daß die Homozentrität auf diese Weise genügend gewährleistet werden konnte, dafür spricht die gute Übereinstimmung der unter dieser Voraussetzung berechneten Fehler mit den experimentell ermittelten.

9. *Fehlerquellen des Glastroges.*¹⁾ Das Spiegelbild eines Fensterkreuzes zeigte bei allen vier Wänden des Troges nicht die geringsten Abweichungen von der Planparallelität. Bei Benutzung verschiedener Wände zur Messung zeigten sich nur Unterschiede an h von $\pm 0,002$ mm, die nicht über der Meßgenauigkeit liegen. Es war hierbei jedesmal die dem Mikroskop zugewandte Seite des Troges mit einem Lot auf $\pm 30''$ vertikal gestellt worden und es konnte festgestellt werden, daß die entgegengesetzte Seite dann auf $\pm 60''$ vertikal stand. Die Rechnung liefert für diesen Fall (vgl. 2, a, γ ; $\varepsilon_1 = \pm 30''$, $\varepsilon_2 = \pm 60''$) einen Fehler an h von nur $\pm 0,00016$ mm. Eine künstlich hervorgerufene Abweichung von $+10'$ ($= \varepsilon_1 = \varepsilon_2$) hatte gerade noch meßbar eine Erhöhung von h um $0,003$ mm zur Folge, während $+0,0036$ mm berechnet wurde. (Summe der Einflüsse aus den Gleichungen (12), (13), (14) und (15) auf h .)

3. Die Reinheit des Wassers

Für die folgenden Messungen wurde ausschließlich destilliertes Wasser benutzt, von dem organische Substanzen, die die Oberflächenspannung des Wassers bekanntlich stark erniedrigen, aufs sorgfältigste ferngehalten wurden.

Gelöste Salzmoleküle können, wenn sie sich nahe der Oberfläche befinden, die Oberflächenspannung erhöhen.²⁾ Eine solche Erhöhung der Oberflächenspannung von Heidelberger Leitungswasser gegenüber der von reinstem destillierten Wasser, dessen elektrische Leitfähigkeit etwa zehnmal geringer war, um etwa 0,1 v. H. infolge gelöster Salze ließ sich

1) Würfelförmiger Leyboldscher Glastrog mit 5 cm Seitenlänge und 2 mm Wandstärke.

2) Vgl. P. Lenard, *Probl. kompl. Moleküle* II. S. 8.

zwar nicht mit der Reflexionsmethode, wohl aber mit der feiner durchführbaren Bügelmethode nachweisen.¹⁾

Eine vollkommene Benetzung wird bei der Reflexionsmethode nicht verlangt. Notwendig ist nur, daß der Randwinkel an allen Stellen denselben Wert hat. Ist dies nicht der Fall, so erscheint Strahl 1 (Fig. 1), der ziemlich weit oben am Meniskus reflektiert wird, als unregelmäßig gekrümmter Lichtstreifen im Mikroskop und die Messung ist zu verwerfen.

Als bestes Reinigungs- und Benetzungsverfahren, das auch bei Methode II und III angewandt wurde, erwies sich das folgende. Nach dem Polieren der Wände mit Polierrot wurde der Trog bis oben mit Chromsäurelösung ($K_2C_2O_7 + H_2SO_4 + H_2O$) angefüllt und längere Zeit sich selbst überlassen. Hierauf wurde er zunächst mit Leitungswasser und dann mit destilliertem Wasser tüchtig durchgespült und schließlich mit letzterem bis etwa zur Hälfte angefüllt. Das Thermometer sowie die Glasplatte, mit der der Trog bedeckt werden konnte, wurden auf dieselbe Weise gereinigt.

4. Meßergebnisse

In der folgenden für destilliertes Wasser von der Leitfähigkeit $4 \cdot 10^{-6} \text{ 1/cm } \Omega$ ausgeführten Meßreihe bedeuten h_1 und h_2 die beiden Höhenlagen der Strahlen 1 und 2 (Fig. 1) in Skalenteilen der Kathetometerskala, w_1 und w_2 die hierzu gehörigen Ablesungen an der Wasserwaage in Skalenteilen derselben. Der wirkliche Wert der Höhendifferenz h ergibt sich aus dem Rohwert $h_1 - h_2$ nach Anbringen der Korrektion infolge Abweichung der beiden Sehrichtungen von der Parallelität (vgl. 2, b, 6) und nach Berücksichtigung von Teilfehlern der Kathetometerskala. a_1 , b_1 und a_2 , b_2 sind die zu Strahl 1 und 2 gehörigen Lampenkoordinaten, t ist die Temperatur des Wassers. Die bei einer Einzelmessung vorgenommenen Variationen sind jeweils aus den Bemerkungen ersichtlich.

1) Vgl. Fußnote 6, S. 963. Bei speziellen Untersuchungen über die Art der Verunreinigungen, die sich gerne am Meniskus ausbreiten, hatte sich gezeigt, daß sich flüssige Verunreinigungen (Alkohol) lieber auf der ebenen Wasseroberfläche, feste (Rauch) lieber am Meniskus ausbreiten.

Tabelle 1

h_1	h_2	w_1	w_2	h	a_1	b_1	a_2	b_2	t	Bemerkungen
12,000	9,237	4,3	4,1	2,766	23,2	112,1	141,6	30,2	19,1	Mikrosk. u. Schiene horizontal ¹⁾ ; Trog gereinigt ²⁾
12,005	9,238	3,9	4,0	2,766	"	"	"	"	19,2	Wasserwage gewendet; Lampe 2 um 90° gedr.
12,270	9,495	4,0	4,0	2,771	"	"	"	"	19,3	Mikrosk. um 180° gedr. Lampe 2 um 90° gedr.
12,301	9,521	2,9	3,2	2,772	"	"	"	"	19,6	Wasserwage gewendet; Lampe 2 um 90° gedr.
12,029	9,272	3,2	2,8	2,762	"	"	"	"	19,6	Mikrosk. um 180° gedr. Lampe 2 um 90° gedr.
14,682	11,919	4,1	4,0	2,773	23,0	112,8	142,0	30,4	18,7	Mikrosk. u. Schiene horizontal; frisches Wasser.
14,678	11,917	4,1	3,9	2,773	"	"	"	"	18,8	Wie oben
14,970	12,208	3,0	2,5	2,771	"	"	"	"	19,0	
14,970	12,199	3,0	3,2	2,770	"	"	"	"	19,1	
14,923	12,149	4,1	4,2	2,775	"	"	"	"	19,2	
Mittel				2,770	23,1	112,5	141,8	30,3	19,2	
Maß				mm	cm	cm	cm	cm	°C	

Die Oberflächenspannung α berechnet sich aus den obigen Mittelwerten und dem bekannten Brechungsindex⁴⁾ und spezifischen Gewichte des Wassers und der Luft⁵⁾ nach Gleichung (1), (3) und (4) zu 7,413 mgr/mm bei 19,2° C. Die Umrechnung auf 18° C mit Hilfe des bekannten Temperaturkoeffizienten⁶⁾ ergibt 7,432 mgr/mm.

Auf obige Art wurden zu verschiedenen Zeiten vier Meßreihen durchgeführt, wobei jedesmal die dem Mikroskop zugewandten Seiten des Glastroges andere waren. Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Ergebnisse aus diesen vier Meßreihen.

Tabelle 2

h mm	a_1 cm	b_1 cm	a_2 cm	b_2 cm	t °C	α , $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$	α 18°C $\frac{\text{mg}}{\text{mm}}$	Bemerkungen
2,770	23,1	112,5	141,8	30,3	19,2	7,413	7,432	aus Tabelle 1
2,766	23,1	112,5	141,8	30,3	19,4	7,391	7,413	
2,759	18,4	113,0	141,4	30,3	18,6	7,405	7,414	
2,661	21,1	112,5	139,5	45,5	18,5	7,414	7,424	
Mittelwert $\alpha = 7,421$ mgr/mm bei 18°C.								

1) Vgl. 2, b, 6.

2) Vgl. 3.

3) Vgl. 2, b, 2.

4) Vgl. 2, b, 3.

5) Vgl. 2, b, 4.

6) Vgl. 2, b, 5.

5. Genauigkeit des Resultates

Für die Genauigkeit des Resultates ist sowohl die Größe ξ in Hundertteilen von α eines jeden Fehlers maßgebend, als auch die Zahl n , die angibt, wie oft der Fehler während sämtlicher Messungen seine Größe und Richtung geändert haben konnte. Der Einfluß einer Fehlerquelle auf das Resultat ergibt sich dann zu ξ/\sqrt{n} v. H. von α . Er ist in der folgenden Tabelle für alle bei Reflexionsmethode I vorkommenden Fehlerquellen angegeben, sofern er nicht unterhalb von 0,01 v. H. liegt.

Tabelle 3

Fehler	Beschreibung unter	ξ v. H.	n	ξ/\sqrt{n} v. H. v. α
Bei der h -Messung	2, b, 1	$\pm 0,43$	40	$\pm 0,07$
Bei der Lampenkoordinatenmessung	2, b, 2	$\pm 0,19$	8	$\pm 0,07$
Infolge Ungenauigkeit des Berechnungsindex	2, b, 3	$\pm 0,07$	1	$\pm 0,07$
Infolge Abweichung der Sehrichtungen v. d. Horizontalen	2, b, 6	$\pm 0,17$	8	$\pm 0,06$
Infolge Abweichung der Sehrichtungen v. d. Parallelität .	2, b, 7	$\pm 0,18$	40	$\pm 0,03$

Die mittlere Genauigkeit des Resultates (Quadratwurzel aus der Summe der ξ/\sqrt{n} -Quadrate) beträgt

$$\pm 0,14 \text{ v. H. von } \alpha.$$

Die Genauigkeit einer Einzelmessung ergibt sich zu $\pm 0,54$ v. H. von α . (Quadratwurzel aus der Summe der ξ -Quadrate.) Diese Genauigkeit ist jedoch nur mit der hier näher erörterten großen Vorsicht bei der Kathetometermessung wirklich erreicht worden.

B. Reflexionsmethode II

Bei dieser Methode ist beabsichtigt, die Genauigkeit einer Einzelmessung gegenüber der bei Reflexionsmethode I noch zu vergrößern. Die Abänderung, die hier getroffen ist, besteht neben der Benutzung ganz anderer Meßmittel im wesentlichen in der Vermeidung jeder Verschiebung des Beobachtungsmikroskops durch meßbares Heben oder Senken der Wasseroberfläche.

1. Versuchsanordnung

Auf der Holzplatte *h*, die auf einer Steinkonsole befestigt war, war eine 8 mm dicke Spiegelglasplatte *g* möglichst horizontal aufgekittet. Auf dieser stand ein massiver Eisenrahmen *r*, auf den oben nach vorn vorspringend ein Vierkant-eisen *v* geschraubt war. An dessen Vorsprung war mittels Schrauben ein Zeiss'scher Dickenmesser, dessen Untersatz ent-

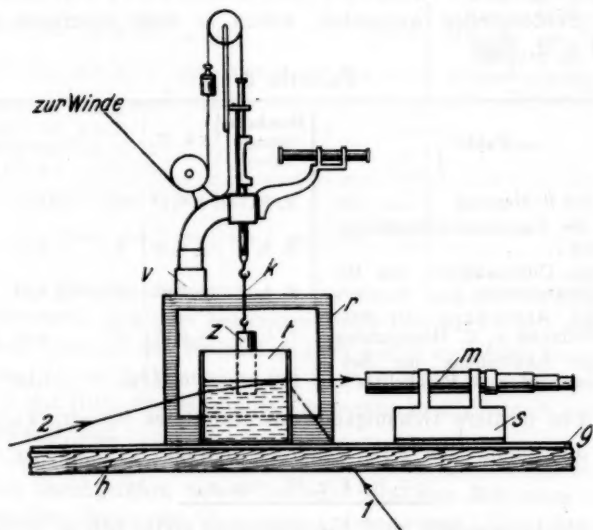


Fig. 4

fernt worden war, befestigt. Dieser diente zum meßbaren Heben oder Senken des Messingzylinders *z*, der durch den 2 mm dicken Kupferdraht *k* mit ihm verbunden war und in die im Leybold'schen Glastroge *t* befindliche Flüssigkeit eintauchte, so daß deren Oberfläche gesenkt oder gehoben werden konnte. Die Reflexe wurden in das Fadenkreuz des Mikroskops *m* eingestellt. Dieses lag in einem Schlitten *s*, auf dessen Unterseite eine Glasplatte aufgekittet war, so daß er sich vermittelst Lykopodium auf der Spiegelglasplatte *g* leicht verschieben ließ.

Die Vorrichtung zur Messung der Lampenkoordinaten und die Lichtquellen waren dieselben wie bei Methode I.

2. Fehlerquellen, ihre teilweise Beseitigung und ihre Einflüsse auf das Resultat

Die Behandlungsweise des folgenden Abschnittes ist dieselbe wie bei Reflexionsmethode I. Auch sind die Formeln zur Berechnung der Fehlereinflüsse auf das Resultat dieselben wie dort (vgl. A, 2).

a) Die Genauigkeit der *Höhendifferenzmessung* hing, abgesehen von Fehlern, die bei dem zur Berechnung notwendigen Querschnittsverhältnis vorhanden waren und die gesondert behandelt werden, nur von der Einstellgenauigkeit im Beobachtungsmikroskop ab, denn einer im Dickenmesser gerade noch merkbaren Verschiebung von $\pm 0,001$ mm entsprach eine Senkung oder Hebung der Wasseroberfläche von nur $\pm 0,00008$ mm. Da die beiden Reflexe nicht in derselben Vertikalebene lagen und man eine Verschiebung des Beobachtungsmikroskops während der Messung vermeiden wollte, wurde nur auf Strahl 1 (Fig. 4) scharf eingestellt, was mit etwa $\pm 0,002$ mm Genauigkeit möglich war. Strahl 2 erschien dann etwas unscharf, konnte aber trotzdem durch geeignete Wahl der Vergrößerung und der Spaltbreite (vgl. B, 2e) auf $\pm 0,003$ mm genau eingestellt werden. Bei einmaliger Bestimmung von h ($= 2,8$ mm) konnte somit ein Fehlen von $\pm 0,26$ v. H. an α entstehen.

b) Die Fehler bei der Messung der *Lampenkoordinaten* und der *Temperatur*¹⁾, sowie bei der Ermittlung des *Brechungsindex* und des *spez. Gewichts* des Wassers und der Luft können von derselben Größe wie bei Methode I angenommen werden, da sich die Verhältnisse nur wenig geändert haben (vgl. A, 2 b_{2,3,4,5}).

c) Das *Querschnittsverhältnis* $\frac{Q_1}{Q_2 - Q_1}$ (Q_1 = Zylinderquerschnitt, Q_2 = Trogquerschnitt), welches multipliziert mit der Verschiebung im Dickenmesser die Höhendifferenz h ergibt, wurde folgendermaßen bestimmt.

Durch Messung des Zylinderdurchmessers mit dem Dicken-

1) Da das Thermometer (wie bei Methode I) während einer Messung nicht in die Flüssigkeit eintauchen durfte, so wurde die Temperatur vor und nach jeder Messung bestimmt.

messer an um 45° zueinander versetzten Stellen des Umfangs und in solchen Abständen vom Boden des Zylinders, die bei der α -Messung benutzt wurden, ergab sich im Mittel Q_1 zu $6,060 \text{ cm}^2$ auf $\pm 0,02$ v. H. genau. Der Messingzylinder paßte sehr dicht in einen zugehörigen Hohlzylinder aus Messing und konnte in diesem leicht gedreht und auch verschoben werden. Dies zeigt an, daß die Abweichungen von der Kreiszyylinderform so gering waren, daß eine Mittelwertbildung genügte.

Aus dem Gewicht einer im Troge befindlichen Wassermenge, deren Höhe mit dem Dickenmesser gemessen worden war, ergab sich der Trogquerschnitt Q_2 zu $81,905 \text{ cm}^2$ auf $\pm 0,02$ v. H. genau.

Das Querschnittsverhältnis läßt sich hieraus zu $0,07790$ berechnen und ist mit $\pm 0,03$ v. H. Fehler behaftet, wodurch α um $\pm 0,06$ v. H. gefälscht werden kann.

d) *Horizontalität der Schrichtungen.* Die optische Achse des Beobachtungsmikroskops konnte auf $\pm 80''$ genau parallel zur Glasplatte g (Fig. 4) gestellt werden, indem ein am Objektiv angebrachter, in der Vertikalen verschiebbarer Spalt (vgl. B, 2e) so eingestellt wurde, daß bei einer Verschiebung des Mikroskops auf der Glasplatte in Richtung seiner Achse keine Vertikalverschiebung eines Lichtstreifens im Mikroskop, sondern nur eine gleichmäßige Verbreiterung desselben nach oben und unten eintrat. Da die Glasplatte g auf $\pm 60''$ horizontal stand, so konnte die optische Achse im Mittel auf $\pm 100''$ genau horizontal gestellt werden, wodurch nach Gleichung (8) ($l = 7 \text{ mm}$) $\pm 0,24$ v. H. Fehler an α entstehen können.

e) Der *Inhomozentrität* der Strahlen (vgl. auch A, 2b₂) wurde diesmal besondere Beachtung geschenkt, da versucht werden sollte, unter Anwendung einer starken Vergrößerung mit günstiger Spaltbreite zur größtmöglichen Einstellgenauigkeit im Beobachtungsmikroskop zu gelangen.

Da das Objektiv des Mikroskops entsprechend der starken Vergrößerung eine sehr kleine Brennweite besaß, so war es ohne weiteres nicht möglich, genügend nahe an den Meniskus heranzukommen. Es wurde daher eine achromatische Linse von 4 cm Brennweite vor dem Objektiv in einem Messingzylinder angebracht. Vor dieser befand sich ein Spalt, der

so konstruiert war, daß er sowohl nach oben oder unten verschoben, als auch in seiner Breite geändert werden konnte. Mit dieser Anordnung wurden durch Verschiebung des Mikroskops im Messingzylinder und unter Benutzung verschiedener Objektive Vergrößerungen von 50- bis 200fach hergestellt und dabei die Lichtreflexe beobachtet. Es zeigte sich, daß mit zunehmender Vergrößerung bei einer bestimmten Einstellung des Mikroskops Interferenzstreifen auftraten, die immer größere Breite annahmen. Diese wurden beim Entfernen des Mikroskops vom Meniskus weniger zahlreich und gingen schließlich bei einer bestimmten Entfernung in einen weißen Lichtstreifen über, auf den sich nur mit günstiger Spaltbreite einigermaßen scharf einstellen ließ. Es konnte festgestellt werden, daß sie durch Gangunterschiede, die die Strahlen bei der Reflexion am Meniskus erlitten hatten, verursacht waren¹⁾ (vgl. Fig. 2). Durch Einstellen auf Interferenzstreifen war es möglich, kleinste Änderungen von α nachzuweisen, denn man brauchte nur die Verschiebung eines einzigen Strahles zu beobachten.²⁾ Für die absolute Messung konnte jedoch nur der weiße Lichtstreifen in Betracht kommen. Durch Steigerung der Vergrößerung ließ sich die Einstellgenauigkeit nur bis zu einem gewissen Grade verbessern, da die Spaltbreite nicht beliebig klein gemacht werden durfte. Am günstigsten erwies sich eine 100fache Vergrößerung bei 1 mm Spaltbreite.

1) Es wurden Reflexionen an Glasfäden und amalgamierten Silberfäden verschiedener Dicke, sowie an Quecksilbermenisken, bei denen jede Rauheit ausgeschlossen war, beobachtet. Es zeigten sich von einer bestimmten Vergrößerung ab (schon bei 50facher sehr schwach) Interferenzstreifen auch nach Entfernen der Zusatzlinse und der Spaltblende. Es waren somit Brechungen der Strahlen im Glas oder Wasser, sowie das Mitwirken der Vorsatzlinse oder der Blende als Ursachen der Streifenbildung ausgeschlossen.

2) Da Höhenverschiebungen von $\pm 0,001$ mm (bei $\vartheta = 45^\circ$) noch eben zu bemerken waren, so ergibt sich aus der Gleichung

$$\frac{dx}{dh} = \frac{1}{\sqrt{\alpha \cdot s}} \sin \frac{\vartheta}{2} = 0,14,$$

die auf diese Weise meßbare kleinste Änderung von α zu $d\alpha = \pm 0,007$ mg/mm (Wasser).

f) *Fehlerquellen des Glastroges.*¹⁾ Von den vier Wänden des Glastroges zeigten zwei, die einander gegenüber lagen, bei Betrachtung des Spiegelbildes eines Fensterkreuzes geringe Abweichungen von der Planparallelität, während die beiden anderen keine Abweichungen erkennen ließen. Es zeigte sich jedoch, daß die geringen Abweichungen der ersteren keinen wesentlichen Einfluß auf die α -Messung haben konnten, denn bei Benutzung verschiedener Stellen derselben zur Messung zeigten sich keine über der Meßgenauigkeit liegende Unterschiede an den α -Werten und diese unterschieden sich nicht über das gewöhnliche Maß von denen, die mit den beiden anderen Seiten erhalten wurden. Es wurde ferner festgestellt, daß die Wände des Glastroges, wenn dieser auf der Spiegelglasplatte stand, bis auf eine Ausnahme auf $\pm 100''$ vertikal standen, wodurch nach A, 2b, kein beachtenswerter Fehler an α entstehen kann. Die Ausnahme bildete eine Seite, die sich oben als gut planparallel erwiesen hatte und die um $30'$ von der Vertikalen abwich, so daß, wenn sie dem Beobachtungsmikroskop abgewandt war, zur Vermeidung eines Fehlers statt mit Gleichung (3) mit Gleichung (11) (ϵ_3 positiv) gerechnet werden mußte. War sie dem Mikroskop zugewandt, so waren zahlreiche Korrekturen nötig (vgl. A, 2a, γ). Es wurde daher dieser Fall gänzlich vermieden.

3. Die Reinheit des Wassers

Das Reinigungs- und Benetzungsverfahren war dasselbe wie bei Reflexionsmethode I (vgl. A, 3). Der Messingzylinder wurde durch Auskochen in destilliertem Wasser gereinigt. Die Wasseroberfläche durfte während der Messung nur gesenkt und nicht gehoben werden, da im letzteren Falle die Benetzung rasch verloren ging.

4. Meßergebnisse

In der folgenden Tabelle bedeuten h_1 und h_2 die Ablesungen im Dickenmesser in Millimeter nach dem Einstellen auf Strahl 1 bzw. Strahl 2 (Fig. 4). Die Höhendifferenz h wird durch Multiplikation der Differenz $h_1 - h_2$ mit dem Quer-

1) Würfelförmiger Leyboldscher Glastrog mit 9 cm Seitenlänge und 2,5 mm Wandstärke.

schnittsverhältnis $\frac{Q_1}{Q_2 - Q_1}$ (vgl. B, 2c) erhalten. Die übrigen Größen haben dieselbe Bedeutung wie bei Methode I (vgl. A, 4). Die Leitfähigkeit des destillierten Wassers betrug $4 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{cm } \Omega}$.

Tabelle 4

h_1	h_2	$h_1 - h_2$	h	a_1	b_1	a_2	b_2	t	Bemerkungen
42,027	6,892	35,135	2,8073	10,6	94,0	144,5	24,4	15,8	Trog gereinigt ¹⁾ ; Mikr. horizont. ²⁾
41,900	6,755	35,145	2,8081	10,6	94,0	144,8	24,2	15,8	Lampe 2 um 90° gedreht ³⁾
42,673	7,517	35,156	2,8090	10,6	94,0	144,8	24,2	15,8	Mikroskop hori- zontal
35,585	0,373	35,162	2,8094	10,6	94,0	145,5	25,1	15,9	Lampe 2 um 90° gedreht
Mittel:			2,8085	10,6	94,0	144,9	24,5	15,8	
Maß:			mm	cm	cm	cm	cm	° C	

Die Oberflächenspannung α wird aus Tab. 4 zu 7,471 mg/mm bei 15,8° C oder zu 7,436 mg/mm bei 18° C berechnet (vgl. A, 4).⁴⁾

Auf obige Art wurden zu verschiedenen Zeiten fünf Meßreihen durchgeführt, deren Ergebnisse in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind. Die dem Beobachtungsmikroskop zugewandten Seiten des Glastroges waren dabei verschiedene.

Tabelle 5

h mm	a_1 cm	b_1 cm	a_2 cm	b_2 cm	t ° C	α_t mg/mm	α_{18° mg/mm	Bemerk.
2,8085	10,6	94,0	144,9	24,5	15,8	7,471	7,436	aus Tab. 4 ⁴⁾
2,8065	10,6	94,0	145,5	24,3	16,0	7,459	7,427	
2,7907	10,8	94,0	145,0	24,95	19,4	7,386	7,408	⁴⁾
2,7920	10,9	94,0	144,7	24,7	19,3	7,399	7,420	
2,8063	10,6	93,8	145,0	24,3	16,8	7,448	7,429	

Mittel: $\alpha = 7,424 \text{ mg/mm}$ bei 18° C

1) Vgl. A, 3.

2) Vgl. B, 2d.

3) Vgl. A, 2b₁.

4) Da die Trogwand dem Mikroskop abgewandt war, die nur auf 30' vertikal stand, wurde nach Gleichung (11) gerechnet (vgl. B, 2f).

Zwei andere MeBreihen, bei denen Heidelberger Leitungswasser (Leitfähigkeit: $45 \cdot 10^{-9} \frac{1}{\text{cm } \Omega}$) verwendet worden war, ergaben im Mittel 7,426 mg/mm bei 18° C.

5. Genauigkeit des Resultates

Tabelle 5

Fehler	Beschreibung unter	ξ v. H.	n	$\frac{\xi}{\sqrt{n}}$ v. H. v. α
bei der h -Messung	B, 2a	$\pm 0,26$	20	$\pm 0,06$
bei der Lampenkoordinatenmessung	A, 2b ₁	$\pm 0,19$	20	$\pm 0,04$
infolge Ungenauigkeit des Brechungsindex	A, 2b ₂	$\pm 0,07$	1	$\pm 0,07$
infolge Ungenauigkeit des Querschnittsverhältn. . .	B, 2c	$\pm 0,06$	1	$\pm 0,06$
infolge Abweichung der Schrichtg. v. d. Horizont.	B, 2d	$\pm 0,24$	10	$\pm 0,08$

Die mittlere Genauigkeit des Resultats ergibt sich zu
 $\pm 0,14$ v. H. von α .

Die Art der Berechnung und die Bezeichnungen sind dieselben wie bei Methode I (vgl. A, 5). Die Genauigkeit einer Einzelmessung beträgt $\pm 0,41$ v. H. von α . Sie ist zwar nur wenig größer als bei A; die Ausführung der Methode ist jedoch viel leichter und besser gesichert vor einseitigen Fehlern sowohl, als vor den sonstigen Schwierigkeiten der Kathetometermessung.

C. Reflexionsmethode III

Die grundsätzliche Abänderung bei dieser Methode besteht in der Messung des horizontalen Abstandes l zweier vertikal reflektierten Strahlen. Ein Durchgang derselben durch die Trogwände und eine Brechung im Wasser war daher vollständig ausgeschlossen. Auch konnte eine Verschiebung des Beobachtungsmikroskops während der Messung gänzlich vermieden werden.

Die Formel zur Berechnung der Oberflächenspannung α ergibt sich durch zweimalige Integration der Laplaceschen Gleichung¹⁾ zu

1) Vgl. A. Winkelmann, Handbuch d. Physik, Bd. I., S. 1132, 2. Aufl.

$$(16) \quad \alpha = \frac{l^2 \cdot (s - s')}{4 \left\{ \frac{1}{4} \log \text{nat.} \left(\frac{B+A}{B-A} \right) - A \right\}^2} \frac{\text{mg}}{\text{mm}},$$

wobei

$$(17) \quad A = \cos \frac{\vartheta_1}{2} - \cos \frac{\vartheta_2}{2}$$

und

$$(18) \quad B = 1 - \cos \frac{\vartheta_1}{2} \cdot \cos \frac{\vartheta_2}{2}.$$

ϑ_1 und ϑ_2 sind die Winkel, die die Tangenten an den reflektierenden Stellen des Meniskus mit der Horizontalen

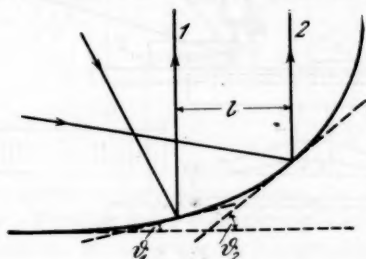


Fig. 5

bilden. s ist das spez. Gewicht der Flüssigkeit; s' ist das spez. Gewicht der Luft.

1. Versuchsanordnung

Zur Messung der Längendifferenz l diente ein Zeisscher Komparator, der erschütterungsfrei auf einer Steinkonsole aufgestellt war. Die beiden Reflexe konnten durch Verschieben des Schlittens s_1 des Komparators, auf dem der mit dem zu untersuchenden Wasser angefüllte Glastrog¹⁾ stand, in den Faden des feststehenden Beobachtungsmikroskops m_1 eingestellt werden. Die Größe der Verschiebung konnte mit dem Mikroskop m_2 an der Skala s abgelesen werden.

Als Lichtquellen dienten für beide Strahlen glühende Platindrähte L_1 und L_2 von 0,2 mm Dicke, die durch Federn gespannt waren.

Die Winkel ϑ_1 und ϑ_2 wurden durch Messung der rechtwinkligen Lampenkoordinaten diesmal direkt vom Meniskus

1) Leyboldscher Glastrog $8 \times 5 \times 2$ cm mit 2 mm Wandstärke.

als Ursprung aus ermittelt. Die Lampenabszissen wurden von den Lichtquellen aus bis zur Trogwand T an der horizontalen Glasskala s_2 mittels herabhängender Kokonfäden f_1 und f_2 und von dort bis zum Meniskus mit dem Komparator gemessen.

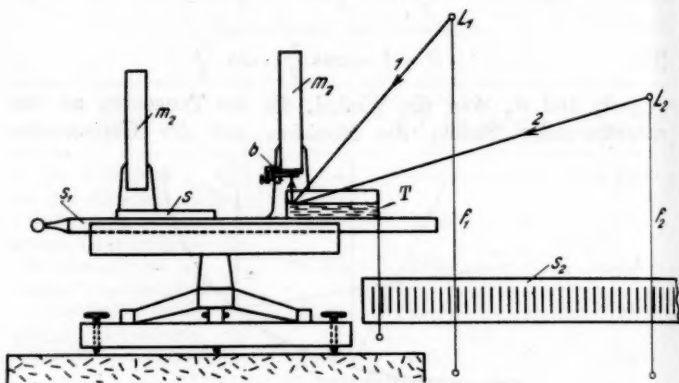


Fig. 6

Die Messung der Höhenkoordinaten von der ebenen Wasseroberfläche bis zu den Lichtquellen geschah mit einem Kathetometer, das Zehntelmillimeter abzulesen gestattete.

2. Fehlerquellen, ihre teilweise Beseitigung und ihre Einflüsse auf das Resultat

Die Behandlung des folgenden Abschnitts geschieht auf analoge Weise wie bei Reflexionsmethode I (vgl. A, 2).

a) Formeln zur Berechnung der Fehlereinflüsse auf das Resultat

α) Beobachtungsfehler bei der Lampenkoordinatenmessung. l als Funktion von ϑ berechnet sich aus den Gleichungen (16), (17) und (18), wenn man $\frac{\vartheta_2}{2} = 90^\circ$ setzt und l deshalb von dieser Stelle aus mißt¹⁾, zu²⁾

1) Vgl. A. Winkelmann, Handbuch der Physik, Bd. I, S. 1132. 2. Aufl.

2) s' kann vernachlässigt werden.

$$(19) \quad l = 2 \sqrt{\frac{a}{s}} \left\{ \frac{1}{4} \log \operatorname{nat} \frac{1 + \cos \frac{\vartheta}{2}}{1 - \cos \frac{\vartheta}{2}} - \cos \frac{\vartheta}{2} \right\}$$

ϑ als Funktion der Lampenkoordinaten a (horizontal) und b (vertikal) ist gegeben durch

$$(20) \quad \vartheta = \frac{1}{2} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{a}{b}.$$

Aus den Gleichungen (19) und (20) ergeben sich die gesuchten Differentialquotienten

$$(21) \quad \frac{dl}{da} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{a}{s}} \left\{ \sin \frac{\vartheta}{2} - \frac{1}{2 \sin \frac{\vartheta}{2}} \right\} \frac{b}{a^2 + b^2}$$

und

$$(22) \quad \frac{dl}{db} = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{a}{s}} \left\{ \sin \frac{\vartheta}{2} - \frac{1}{2 \sin \frac{\vartheta}{2}} \right\} \frac{a}{a^2 + b^2}.$$

β) *Fehlereinflüsse infolge Abweichungen der Sehrichtung von der Vertikalen.* Weichen beide Sehrichtungen um den Winkel ε' von der Vertikalen ab, so wird die Längendifferenz l (analog A, 2a, β_1) um das Stück $\Delta' l$ größer bzw. kleiner gemessen als bei vertikalen Sehrichtungen. Außerdem verschieben sich hierbei die zwei reflektierenden Stellen des Meniskus um gewisse Beträge $\Delta'' l$, die sich unter der Annahme einer unendlich fernen Lichtquelle (analog A, 2a, β_3) berechnen lassen. Der Richtung nach wirkt die Differenz $\Delta''_1 l - \Delta''_2 l$ bei gleichem ε' in entgegengesetztem Sinne wie $\Delta' l$, so daß dieses teilweise ausgeglichen wird. Der wirkliche Fehler infolge Abweichung der beiden Sehrichtungen um den Winkel ε' von der Vertikalen ergibt sich daher zu

$$(23) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta l &= \Delta' l - (\Delta''_1 l - \Delta''_2 l) \\ &= h \cdot \operatorname{tg} \varepsilon' - \sqrt{\frac{a}{s}} \log \operatorname{nat} \left[\frac{\operatorname{tg} \left(\frac{\vartheta_1}{4} + \frac{\varepsilon'}{8} \right) \cdot \operatorname{tg} \frac{\vartheta_2}{4}}{\operatorname{tg} \frac{\vartheta_1}{4} \cdot \operatorname{tg} \left(\frac{\vartheta_2}{4} + \frac{\varepsilon'}{8} \right)} \right]. \end{aligned} \right.$$

b) Grad der experimentellen Beseitigung der Fehlerquellen; Prüfung und Anwendung der Formeln

a) Die Genauigkeit der Längendifferenzmessung hing hauptsächlich von der Einstellgenauigkeit im Beobachtungsmikroskop von $\pm 0,002$ mm für Strahl 1 (Fig. 5) und $\pm 0,003$ mm für

Strahl 2 ab und ergab sich bei einmaliger l -Messung unter Berücksichtigung der Ablesegenauigkeit an der Skala s des Komparators (Fig. 6) von $\pm 0,001$ mm (die Skala war von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geächtet worden) im Mittel zu $\pm 0,004$ mm, wodurch an α $\pm 0,27$ v. H. Fehler entstehen konnten.¹⁾ Zur Vermeidung einer Vertikalverschiebung des Beobachtungsmikroskops während der Messung wurde (analog B , 2a) nur auf Strahl 1 scharf eingestellt.

β) Besonders verfeinert wurde diesmal die *Lampenkoordinatenmessung*, denn nur so war es überhaupt möglich, die Vorzüge dieser Methode auszunutzen. Durch Schirme konnten die Stellen der linearen Lichtquellen ausfindig gemacht werden, von denen die im Mikroskop sichtbaren Strahlen kamen. Da mit dem unter C, 1 beschriebenen Meßmitteln die Zehntelmillimeter geschätzt werden konnten, war es auch nötig, Korrekturen bis zu diesem Grade zu berücksichtigen. Da die Höhenkoordinaten von den reflektierenden Stellen des Meniskus und nicht von der ebenen Wasseroberfläche an bestimmt werden müssen, wurde eine Korrektur an b_1 und b_2 angebracht, die sich durch Einsetzen der Werte von Fußnote 1, in Gleichung (2) für b_1 zu $-0,5$ mm und für b_2 zu $-1,7$ mm berechnen ließ. Es ergab sich außerdem durch Vergleich der Glasmaßstäbe, die zur Messung der Lampenabszissen benutzt wurden, mit dem Maßstabe des Kathetometers eine Korrektur an a_1 von $-0,2$ mm und an a_2 von $-0,8$ mm. Mit den oben beschriebenen Meßmitteln und nach Anbringen der Korrekturen war es möglich, eine einzige Lampenkoordinate auf $\pm 0,5$ mm genau zu bestimmen, wodurch bei einmaliger Messung sämtlicher vier Koordinaten nach den Gleichungen (21) und (22), die experimentell nachgeprüft waren, $\pm 0,25$ v. H. Fehler an α entstehen konnten.

γ) Fehler bei der Ermittlung des *spezifischen Gewichts* des Wassers und der Luft und bei der *Temperaturmessung* kommen

1) Zur Umrechnung in Hundertteile von α sind folgende Werte benutzt worden, wie sie angenähert den bei Methode III vorhandenen Verhältnissen entsprechen:

$$l = 3 \text{ mm}; \quad \frac{\vartheta_1}{2} = 5^\circ 30'; \quad \frac{\vartheta_2}{2} = 18^\circ 30'.$$

$$a_1 = 35 \text{ cm}; \quad b_1 = 88 \text{ cm}; \quad a_2 = 132 \text{ cm}; \quad b_2 = 39 \text{ cm}.$$

aus Gründen, die schon bei Methode I erwähnt sind, nicht in Betracht (vgl. A, 2b_{4,5} und auch Fußnote 1, S. 979).

δ) Die Methode zum Vertikalstellen der optischen Achse des Beobachtungsmikroskops beruhte darauf, daß eine ins Fadenzkreuz eingestellte Marke am Boden eines Glastroges sich nach dem Eingießen von Wasser um eine Strecke x verschiebt, wenn die optische Achse nicht senkrecht zur Wasseroberfläche steht. Durch eine entsprechende Drehung γ des Komparators kann diese Verschiebung rückgängig gemacht und damit die optische Achse vertikal gestellt werden. Es ergibt sich γ in Bogenmaß für kleine Werte mit großer Annäherung zu

$$(24) \quad \gamma = \frac{x}{e} \frac{n}{n-1},$$

wobei n der Brechungsindex und e die Höhe des aufgegossenen Wassers bedeutet. Eine Verschiebung des Mikroskops in der Vertikalen wegen der veränderten Einstellung nach dem Aufgießen von Wasser ist nur dann ohne Einfluß, wenn die Verschiebungsrichtung mit der optischen Achse zusammenfällt und wenn während der Verschiebung keine Drehung stattfindet. Um ersteres annähernd zu erreichen, wurde der Spalt b (Fig. 6) durch Verschieben in der Horizontalen so eingestellt, daß bei einer Vertikalverschiebung des Mikroskops keine Horizontalverschiebung einer festen Marke (Teilstrich einer Skala) im Mikroskop, sondern nur eine gleichmäßige Verbreiterung nach beiden Seiten eintrat. Eine Drehung des Mikroskops um eine zur Zylinderfläche des Meniskus parallele Achse konnte mittels Fernrohr, Spiegel und Skala auf $\pm 3''$ genau bestimmt werden und wurde, falls sie größer war, durch Nachdrehen des Okularfadens im Beobachtungsmikroskop um den entsprechenden Betrag ausgeglichen. Auf diese Weise war es möglich, x mit $\pm 0,0042$ mm Sicherheit zu bestimmen, womit sich die Genauigkeit der Vertikalstellung nach Gleichung (24) ($e=40$ mm, $n=1,334$) zu $\pm 87''$ ergibt. Nach Gleichung (23) können hierdurch $\pm 0,11$ v. H. Fehler an α entstehen.

e) Auch bei dieser Methode hat man es mit inhomozentrischem Licht der Reflexe zu tun. Nach Gleichung (16) könnte man zu einer beliebig großen Längendifferenz (l) gelangen, wenn man nur Strahl 1 genügend vertikal auf den Meniskus fallen ließe. Praktisch ist dies jedoch dadurch be-

grenzt, daß dieser Strahl mit abnehmendem ϑ_1 bald nicht mehr scharf einstellbar wird und daß die entsprechende Lampenkoordinate a_1 außerordentlich fein gemessen werden müßte.

Bei der etwa 40fachen Vergrößerung des Beobachtungsmikroskops traten bei keiner Einstellung Interferenzstreifen auf. Es zeigten sich jedoch bei noch stärkeren Vergrößerungen dieselben Erscheinungen wie bei Methode II¹⁾ (vgl. B, 2e). Als Blende erwies sich ein Spalt b (Fig. 6) von 1 mm Breite, der in den Horizontalen verschiebbar war, am günstigsten.

ζ) Es wurde ferner auch festgestellt, daß die Zylinderfläche des Meniskus genügend senkrecht zur Verschiebungsrichtung des Schlittens s_1 (Fig. 6) stand, wenn die Reflexe parallel zum Okularfaden des Beobachtungsmikroskops eingestellt waren.

3. Meßergebnisse

In den folgenden Tabellen bedeuten l_1 und l_2 die zu Strahl 1 bzw. 2 (Fig. 5) gehörigen Ablesungen an der Skala des Komparators. t ist die Temperatur des destillierten

Tabelle 7

l_2	l_1	$l_2 - l_1 = l$	a_1	b_1	a_2	b_2	t	Bemerkungen
78,891	75,587	3,304	33,56	87,31	131,15	27,77	21,0	{ Trog gereinigt; Mikr. horizontal
78,893	75,589	3,304	33,56	87,31	131,15	27,77	21,0	
78,892	75,590	3,302	33,56	87,31	131,15	27,77	21,0	
78,333	75,025	3,308	33,54	87,43	131,16	27,87	21,5	{ frisches Wasser; Mikr. horizontal
78,335	75,027	3,308	33,54	87,43	131,16	27,87	21,5	
78,336	75,028	3,308	33,54	87,43	131,16	27,87	21,5	
83,063	79,758	3,305	33,54	87,46	131,13	27,90	21,6	{ frisches Wasser; Mikr. horizontal
83,060	79,755	3,305	33,54	87,46	131,13	27,90	21,6	
83,063	79,759	3,304	33,54	87,46	131,13	27,90	21,6	
78,355	75,052	3,303	33,54	87,14	131,09	27,58	21,0	{ frisches Wasser; Mikr. horizontal
78,354	75,052	3,302	33,54	87,14	131,09	27,58	21,0	
78,355	75,051	3,304	33,54	87,14	131,09	27,58	21,0	
Mittel		3,3048	33,545	87,34	131,13	27,78	21,3	
Maß		mm	cm	cm	cm	cm	° C	

1) Durch Einstellen auf Interferenzstreifen konnten wie bei Methode II (vgl. Fußnote 2, S. 981) kleinste Änderungen von α nachgewiesen

Wassers (Leitfähigkeit $4 \cdot 10^{-6} \text{ 1 cm } \Omega$). An den Lampenkoordinaten a_1 , b_1 , a_2 und b_2 sind die unter C, 2b, β beschriebenen Korrekturen schon angebracht.

Aus den Mittelwerten der Tab. 7 und dem bekannten spezifischen Gewichte des Wassers und der Luft (vgl. C, 2b, γ) wird mit Hilfe der Gleichungen (16), (17), (18) und (20) die Oberflächenspannung zu 7,377 mg/mm bei 21,3° C berechnet. Die Umrechnung auf 18° C (vgl. A, 2b₅) ergibt 7,429 mg/mm.

Auf obige Art wurden zu verschiedenen Zeiten drei Meßreihen durchgeführt, deren Ergebnisse in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

Tabelle 8

l mm	a_1 cm	b_1 cm	a_2 cm	b_2 cm	$t^\circ \text{ C}$	α mg/mm	α_{18° mg/mm
3,3048	33,545	87,34	131,13	27,78	21,3	7,377	7,429
2,8336	33,97	80,03	131,23	47,59	18,7	7,428	7,439
2,9933	36,29	87,78	131,24	39,13	20,6	7,384	7,425

Mittel: $\alpha = 7,431 \text{ mg/mm}$ bei 18° C.

4. Genauigkeit des Resultats

Tabelle 9

Fehler	Beschreibung unter	ξ v. H.	n	$\frac{\xi}{\sqrt{n}}$ v. H. v. α
bei der l -Messung	C, 2b, α	$\pm 0,27$	36	$\pm 0,05$
bei der Lampenkoordinatenmessung	C, 2b, β	$\pm 0,25$	12	$\pm 0,07$
infolge Abweichungen der Sehrichtungen von der Vertikalen	C, 2b, δ	$\pm 0,11$	12	$\pm 0,03$

werden. Da Längenänderungen von $\pm 0,002 \text{ mm}$ (bei $\vartheta = 8^\circ$) gerade noch zu bemerken waren, ergab sich aus der Gleichung

$$\frac{d\alpha}{d\alpha} = \frac{1}{\sqrt{\alpha \cdot s}} \left[\frac{1}{2} \log \text{nat} \frac{\sin \frac{\vartheta}{2}}{1 - \cos \frac{\vartheta}{2}} - \cos \frac{\vartheta}{2} \right] = 0,25$$

die noch meßbare kleinste Änderung von α zu $d\alpha = \pm 0,007 \text{ mg/mm}$. Da der Klammerausdruck der obigen Gleichung Null werden kann, so gibt es eine Stelle auf dem Meniskus (und zwar bei $\frac{\vartheta}{2} = 16^\circ 45' 42''$), deren Tangente bei Änderung von α denselben Wert behält.

Die mittlere Genauigkeit des Resultats ergibt sich aus Tab. 9 (vgl. A, 5) zu

$$\pm 0,09 \text{ v. H. von } \alpha.$$

Die Genauigkeit einer Einzelmessung beträgt $\pm 0,38$ v. H. von α . Sie ist nur wenig größer als bei B. Die Methode III hat jedoch den wesentlichen Vorzug, einen Durchgang der Strahlen durch den Glastrog und hieraus entspringende einseitige Fehler gänzlich zu vermeiden. Die Längendifferenzmessung ist verhältnismäßig leicht durchführbar. Die hierbei erzielte größere Genauigkeit geht jedoch auf Kosten einer feiner durchzuführenden Koordinatenmessung.

D. Zusammenstellung der Ergebnisse der drei Reflexionsmethoden

Tabelle 10

Methode	$\alpha_{18^\circ \text{ C}}$ mg/mm	Genauigkeit in Hundertteilen von α
I	7,421	$\pm 0,14$
II	7,424	$\pm 0,14$
III	7,431	$\pm 0,09$

Die Mittelwertbildung mit Gewichten, die den reziproken mittleren Genauigkeiten entsprechen, liefert

$$\alpha = 7,426 \text{ mg/mm bei } 18^\circ \text{ C}$$

auf $\pm 0,07$ v. H. genau. Zur Umrechnung in absolutes Maß kann die Erdbeschleunigung von Heidelberg zu $980,99 \text{ cm/sec}^2$ angenommen werden.

Eine Zusammenstellung der Ergebnisse der Reflexionsmethode mit solchen anderer statischer Methoden, die größere Genauigkeit beanspruchen, wird in der nächsterscheinenden Arbeit gegeben.

Heidelberg, den 22. Februar 1927.

(Eingegangen 1. März 1927.)

5. *Der Absolutwert der Oberflächenspannung des reinen Wassers nach der Bügelmethode und seine Abhängigkeit von der Temperatur;*

von Helmut Moser

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg¹).

Bei der Messung des Absolutwertes der Oberflächenspannung des reinen Wassers mit der in der Durchführung einfachen und einwandfreien Bügelmethode von Lenard²) muß verlangt werden, daß die in der Rechnung vorausgesetzte Form der Bügel aufs genaueste verwirklicht ist. Daß dies schon in großem Maße möglich war, zeigen die mit den bisher bestgeformten Bügeln von Hrn. Zachmann ausgeführten Messungen an Wasser.³) Die mit Bügeln gleicher Meßdrahtlänge erhaltenen α -Werte unterscheiden sich hier nur um höchstens 0,2 v. H. Eigene Untersuchungen mit Bügeln derselben Lötweise zeigten anfänglich bedeutend größere Schwankungen in den α -Werten infolge kleiner mit dem Mikroskop erkennbarer Unregelmäßigkeiten in der Form. Dank Entgegenkommens der Firma Hartmann & Braun in Frankfurt a. M., die die Herstellung der Bügel übernommen hatte, ist es jedoch gelungen, unter Anwendung einer neuen Lötweise dieselben so zu vervollkommen, daß keine Schwankungen in den Zehnteln v. H. der α -Werte infolge Unregelmäßigkeiten in der Form mehr auftraten. Dies zeigt sich im folgenden an eingehenden Beobachtungen. Auch wird gezeigt, nach welchen Gesichtspunkten man die Formbrauchbarkeit dieser Bügel zutreffend beurteilt.

Mit diesen aufs genaueste gearbeiteten durchbohrten Bügeln wurde die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung des reinen Wassers zwischen 0° und 100°C unter-

1) II. Teil der Heidelberger Dissertation, der Naturw.-Math.-Fak. vorgelegt am 7. Januar 1927.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 74. S. 381 ff. 1924.

3) P. Lenard, a. a. O. S. 400.

sucht, wobei auch auf die Temperaturmessung besondere Sorgfalt verwendet wurde. Durch geeignete Wahl der Heizvorrichtung war es möglich, die Temperatur des Wassers während der Messung konstant zu erhalten und auch Temperaturdifferenzen zwischen der Wasseroberfläche und ihrer nächsten Umgebung genügend zu vermeiden, so daß die Meßgenauigkeit in der Nähe des Siedepunktes des Wassers nicht wesentlich hinter der bei Zimmertemperatur zurückblieb.

Am Schlusse dieser Arbeit wird das Meßergebnis der Bügelmethode mit den bisher besten Ergebnissen nach der Reflexions- und Steighöhenmethode zusammengestellt, wobei sich Übereinstimmung bis in die Zehntel v. H. zeigt.

A. Die Formbrauchbarkeit der Bügel

1. Die neue Lötweise

Bei der Herstellung der durchbohrten Bügel zeigte sich die Schwierigkeit, sie so zu lüten, daß sich kein Lot an der Innenseite Rahmendraht-Meßdraht ansetzte. Die neue Lötweise besteht darin, daß der Meßdraht l durch die Boh-

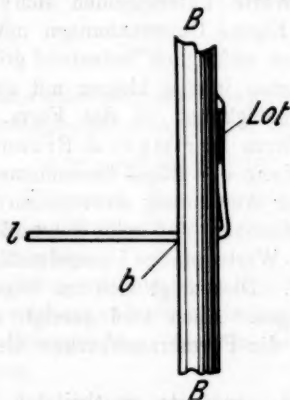


Fig. 1

rungen b der Rahmendrahte BB gezogen, nach oben umbogen und am oberen Teil der Rahmendrahte angelötet wird, wie es Fig. 1 zeigt. Da der Meniskus nur bei b und unterhalb b am Rahmendraht ansitzt¹⁾, stört das Lot oben gar nicht.

1) Vgl. Fig. 3 bei P. Lenard, a. a. O. S. 393.

2. Prüfung der Formbrauchbarkeit durch Versuche;
Absolutwert der Oberflächenspannung des reinen Wassers bei
Zimmertemperatur

Für die folgenden Messungen wurde die von Hrn. Lenard angegebene Versuchsanordnung benutzt.¹⁾ Sämtliche Fehlerquellen wurden aufs sorgfältigste berücksichtigt. Zur Berechnung der Oberflächenspannung diente die Formel:

$$(1) \quad \alpha = \alpha' - r \left(\sqrt{2\alpha's} - \frac{2\alpha'}{l} \right) + r^2 \left[\left(1 + \frac{\pi}{4} \right) s - \frac{3}{l} \sqrt{2\alpha's} \right]^2,$$

worin

$$\alpha' = \frac{P' - P'}{2l} = \text{Rohwert von } \alpha, \quad s = \text{spezifisches Gewicht,}$$

$$2r = \text{Meßdrahtdurchmesser,} \quad l = \text{Meßdrahtlänge.}$$

Die Bügel sind dann als vollkommen zu bezeichnen, wenn der durch diese Formel nicht erfaßte Einfluß der Rahmendrahte auf die Oberflächengestaltung an den Enden des Meßdrahtes, bei Bügeln gleicher Rahmen- und Meßdrahtdicke und verschiedener Meßdrahtlänge gleich groß ist (in mg), denn dann ist es möglich, durch Verknüpfung von Messungen (α_1 und α_2) mit zwei Drahtlängen (l_1 und l_2) nach der Formel

$$(2) \quad \alpha = \alpha_2 + (\alpha_2 - \alpha_1) \frac{l_1}{l_2 - l_1}^3$$

diesen Einfluß zu eliminieren.

Diese Elimination wird im folgenden graphisch ausgeführt. Wird α als Funktion von l aufgetragen, so folgt aus der Konstanz der Fehler in mg bei verschiedenen Meßdrahtlängen, daß die Fehler in mg/mm der Meßdrahtlänge umgekehrt proportional sind und die Kurve, welche α als Funktion von l darstellt, somit eine gleichseitige Hyperbel sein muß. Abweichungen von der Hyperbelform, die graphisch leicht unmittelbar merklich werden, bedeuten Unvollkommenheiten der Bügel.

Die in den folgenden Kurven enthaltenen Werte sind mit Bügeln der neuen Lötweise und der drei letzten und besten Sendungen erhalten. Die Rahmendrahte ($2R = 0,5 \text{ mm}$) waren aus Messing, die Meßdrähte aus Platin angefertigt.

1) P. Lenard, a. a. O. S. 401.

2) P. Lenard, a. a. O. S. 396, Formel (5'').

3) P. Lenard, a. a. O. S. 397, Formel (6).

Fig. 2 enthält die α -Werte für Transformatorenöl ($s = 0,882 \text{ g/cm}^3$) mit Bügeln der zweiten Sendung bei 22°C .

Die Asymptote der obigen Kurve ist aus den drei mittleren Werten nach Gleichung (2) berechnet worden. Es zeigen sich deutliche Abweichungen der Werte des 1- und 5 cm-Bügels von der Kurve. Bei letzterem ist die Abweichung nicht etwa ein durch Meßfehler bedingtes zufälliges Ergebnis, denn die Meßgenauigkeit war hier schon größer als $\pm 0,1 \text{ v.H.}$

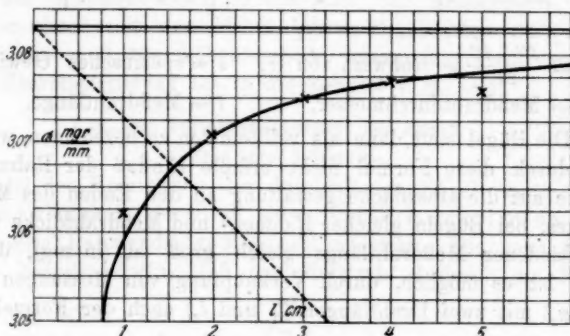


Fig. 2

Dieser Bügel zeigte unter dem Zuge der Wasserhaut wegen seiner großen Länge [eine ziemlich starke Durchbiegung des Meßdrahtes und lieferte daher zu kleine Werte.¹⁾ Bei dem 1-cm-Bügel liegt die Abweichung an der Grenze der Meßgenauigkeit. Sie war jedoch auch bei Messungen an Wasser vorhanden, wo die Meßgenauigkeit bedeutend größer war. Der Grund hierfür liegt darin, daß die Oberflächengestaltung beim ersten Maximum nicht mehr dieselbe ist wie bei Bügeln mit längerem Meßdrahte. Dieser ist hier schon so kurz, daß die durch die Rahmendrahte veränderten Oberflächenteile in der Mitte des Meßdrahtes ineinandergreifen. Daß diese Abweichung bei kleinen Drahtlängen einmal eintreten muß, ergibt sich schon daraus, daß für sehr kleine l α nicht negativ werden kann, wie es der Hyperbelform der obigen Kurve entsprechen würde. Bügel von 1 und 5 cm Meßdraht-

1) Vgl. P. Lenard, a. a. O. S. 400.

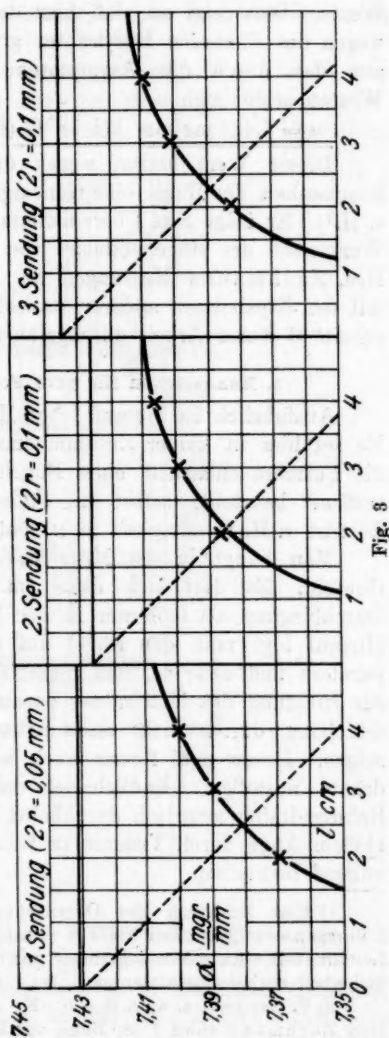
länge erwiesen sich daher dort, wo es auf äußerste Genauigkeit ankommt, als unbrauchbar.

Zu den folgenden Messungen an destilliertem Wasser (Leitfähigkeit $4 \cdot 10^{-8}$ $1/\text{cm } \Omega$), deren Ergebnisse in den Kurvenpunkten der Fig. 3 enthalten sind, wurden ausschließlich Bügel von 2, 3 und 4 cm Meßdrahtlänge benutzt. Die einzelnen Kurvenpunkte sind Mittelwerte aus vier Messungen, die mittels des Temperaturkoeffizienten $0,0158 \text{ mg/mm}/^\circ\text{C}$ auf 18° umgerechnet wurden. Der Barometerstand betrug im Mittel 756 mm Hg.

Die Asymptoten stellen die Mittelwerte dar aus den Ergebnissen der Formel (2) für die 4- und 2- und die 4- und 3-cm-Bügel. Durch die geringen Abweichungen zusammengehöriger

Werte von der Hyperbel wird die Güte der betreffenden Sendung angezeigt. Beim Vergleich der Werte von Bügeln gleicher Meßdrahtlänge und Meßdrahtdicke (zweite

und dritte Sendung) zeigt sich Übereinstimmung bis zu $0,004 \text{ mg/mm}$. Die Bügel der ersten Sendung liefern bedeutend kleinere



Werte. Dies zeigt an, daß hier der zu eliminierende Fehler wegen des dünneren Meßdrahtes größer ist. Als Mittelwert aus den durch die Asymptoten dargestellten korrigierten Werten ergibt sich

$$\alpha = 7,431 \text{ mg/mm bei } 18^{\circ}\text{C (destilliertes Wasser.)}$$

Dieser Wert besitzt wegen der oben erwiesenen Vollkommenheit der Bügel eine Genauigkeit von mindestens $\pm 0,1$ v. H.¹⁾ Er zeigt gute Übereinstimmung mit dem bisher besten Wert nach der Bügelmethode von 7,443 mg/mm (18°C) aus Hrn. Zachmanns Messungen an Wasser.²⁾ Der Vergleich mit den Ergebnissen anderer statischer Methoden wird im Abschnitt C dieser Arbeit durchgeführt.

3. Kennzeichen für gute Formbrauchbarkeit

Ausführlich ist hierauf schon Herr Lenard eingegangen.³⁾ Es sei hier in kurzer Zusammenfassung angegeben, wie man die Formbrauchbarkeit eines Bügels der neuen Lötweise zutreffend beurteilt, selbst in Fällen, wo die Form für ein Zehntel v. H. Genauigkeit in α genügen soll.

Man hängt in die Mitte des Meßdrahtes ein 500 mg-Gewicht. Es darf sich dann im Mikroskop keine größere Durchbiegung als 0,05 mm in der Mitte des Drahtes zeigen. Hierauf legt man den Bügel auf den Schlitten eines Komparators und zwar so, daß dessen Verschiebungsrichtung mit der Richtung des Meßdrahtes zusammenfällt. Bei einer Verschiebung dürfen sich keine Krümmungen des Meßdrahtes zeigen. Dieser muß ferner auch senkrecht an die Rahmendrahte anstoßen. Endlich ist darauf zu achten, daß die Rahmendrahte zentrisch durchbohrt sind. Man kann dies mit bloßem Auge durch Visieren in Richtung des Meßdrahtes genügend beurteilen

1) Eine Erhöhung der Oberflächenspannung von Heidelberger Leitungswasser gegenüber der von reinstem destillierten Wasser, dessen Leitfähigkeit etwa zehnmal geringer war, um etwa 0,1 v. H. konnte mit Sicherheit nachgewiesen werden.

2) P. Lenard, a. a. O. S. 400. Es sei hier noch erwähnt, daß Herr Zachmann einen 1 cm-Bügel zur Korrektion nach Gleichung (2) benutzt hat, der, wie oben gezeigt wurde, für genaueste Messungen nicht zu gebrauchen ist.

3) P. Lenard, a. a. O. S. 397—401.

B. Messung der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung des reinen Wassers

1. Versuchsanordnung

Das Gefäß, welches für die Messungen von Zimmer-
temperatur bis 100° C benutzt wurde, ist in Fig. 4 abgebildet.

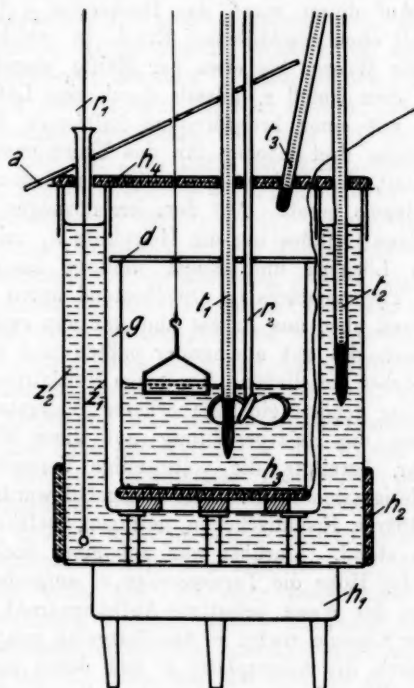


Fig. 4

Bei Messungen von 0° C bis Zimmertemperatur wurde nur
eine geringfügige Abänderung getroffen. (Vgl. B, 2.)

Die beiden ineinanderstehenden zylindrischen Gefäße z_1
und z_2 waren aus Zinkblech angefertigt und oben durch einen
ringförmigen Deckel miteinander verbunden. Der Zwischen-
raum war gewöhnlich mit Wasser ausgefüllt, dessen Tem-
peratur mit dem Thermometer t_2 gemessen werden konnte.

Gleichmäßige Temperaturverteilung wurde mit dem Rührer r_1 , der unten einen Dreiviertelring besaß, hergestellt. Geheizt wurde mittels der Heizplatte h_1 und des Heizringes h_2 . Das ganze doppelwandige Gefäß war noch mit einem 1,5 cm dicken Filzmantel (in Fig. 4 nicht gezeichnet) umgeben. Auf dem Boden des Gefäßes z_1 lag auf drei Glasstreifen die Heizplatte h_3 . Auf dieser stand das Becherglas g (Durchmesser = 11 cm) mit eben geschliffenem Rand, in welches das zu untersuchende Wasser bis etwa zur Hälfte eingefüllt wurde. Es war von dem Gefäß z_1 allseits durch eine Luftschicht getrennt und mit einer kreisförmigen halbierten Glasplatte d bedeckt, welche drei Löcher für das Thermometer t_1 (nach vorne versetzt), den Rührer r_2 aus Glas und den Aufhänge draht des Bügels besaß. Auf dem kreisförmigen Deckel des doppelwandigen Gefäßes lag die Heizplatte h_4 mit drei entsprechenden Löchern und einem weiteren Loch zum Einstecken des Thermometers t_3 . Sie bestand unten aus dickem Eisenblech und oben aus Asbest und war aus zwei Teilen zusammengesetzt, die gut aneinander paßten und nur die notwendigen Löcher frei ließen. Zu jedem Heizkörper der obigen Heizanordnung gehörte ein regulierbarer Widerstand.

Nachdem die Heizvorrichtung auf diese Weise durchgebildet war, bereitete die vollständige Versuchsanordnung keine Schwierigkeiten mehr. Das Heizgefäß wurde von einem fein verstellbaren Eisentischchen getragen, welches auf einer Holzkonsole stand. Darüber war auf einer Steinkonsole in entsprechender Höhe die Torsionswage so aufgestellt, daß der am Häkchen der Wage befestigte Aufhänge draht des Bügels dicht an der Konsole vorbei in das Heizgefäß gelangen konnte. Sie war durch die Asbestplatte a und durch einen Metallschirm vor Wärmeströmungen vollständig geschützt. Der Rührer r_2 konnte mittels eines Übersetzungsrades in schnelle Umdrehung gebracht werden. Er war ebenso wie die Thermometer an einem Eisenstativ befestigt. Die ganze Anordnung war so bemessen, daß gleichzeitig der Meßhebel der Wage vorgeschoben, das Heizgefäß gesenkt und der Nullzeiger der Wage beobachtet werden konnte.

2. Erzeugung verschiedener Temperaturen von 0 bis 100° C
unter Vermeidung von Temperaturdifferenzen
zwischen der Wasseroberfläche und ihrer nächsten Umgebung

Die Vermeidung von Temperaturunterschieden zwischen der Wasseroberfläche und ihrer nächsten Umgebung ist sowohl deshalb notwendig, weil die Temperatur nicht an der Wasseroberfläche sondern im Wasser gemessen wird, als auch weil etwa auftretende Strömungen im Wasser die auf statischer Grundlage beruhende Messung fälschen können. Das letztere scheint jedoch nicht so sehr der Fall zu sein, denn bei 90° C und einer Temperaturdifferenz von etwa 5° C zwischen einer Stelle 1 cm über und 1 cm unter der Wasseroberfläche wurde auf 0,2 v. H. genau derselbe α -Wert gefunden wie dann, wenn die Temperaturdifferenz kleiner als 0,1° C war, vorausgesetzt, daß mit einem Thermoelement die Temperatur der Wasseroberfläche ermittelt und in Rechnung gesetzt wurde.

Die Vermeidung von Temperaturdifferenzen geschah bei Temperaturen über der des Zimmers folgendermaßen. Nachdem das sorgfältig gereinigte¹⁾ und mit destilliertem Wasser gefüllte Becherglas in das doppelwandige Gefäß gebracht und die ganze Anordnung nach Fig. 4 zusammengestellt worden war, wurde mit Hilfe der Heizung h_3 das Wasser im Becherglas etwas über die gewünschte Temperatur gebracht und hierauf h_3 abgestellt. Die Heizungen h_1 und h_2 wurden nun so reguliert, daß die nach jeweiligem Rühren an dem Thermometer t_2 abgelesene Temperatur langsam stieg, die an t_1 abgelesene sehr wenig fiel. Zu einer bestimmten Zeit waren beide Temperaturen einander gleich und zwar unterschieden sie sich bei geeigneter Heizung innerhalb 5 Minuten um nicht mehr als $\pm 0,5^\circ$ C. Dies war die Zeit, zu der die Messung geschehen mußte, denn wie ein statt des Bügels eingeführtes Thermoelement zeigte, war jetzt die Temperaturdifferenz zwischen einer Stelle 1 cm über und 1 cm unter der Wasseroberfläche selbst bei Temperaturen über 90° C nie größer als $\pm 0,1^\circ$ C. Unbedingt nötig war während des ganzen Versuches die Heizung h_4 . Sie verhinderte nämlich ein Aufsteigen der das

1) Über das Reinigungsverfahren vgl. Kap. A, 3 der vorhergehenden Arbeit.

Becherglas umgebenden Luft und mußte zu diesem Zwecke so reguliert werden, daß das Thermometer t_3 je nach der Höhe der Temperatur 10—30° C höher zeigte als t_1 .

Bei Messungen unter Zimmertemperatur konnten die Heizungen h_1 und h_4 wegfallen. Das doppelwandige Gefäß stand dafür auf einer Asbestplatte und war mit einer mit entsprechenden Löchern versehenen halbierten Glasplatte bedeckt, auf der noch eine Asbestplatte lag. Der Raum zwischen z_1 und z_2 (Fig. 4) wurde mit fein zerstoßenem Eis gefüllt, dem wenig Kochsalz zugefügt war, so daß die Kältemischung -2° bis -3° C zeigte. Nachdem das Becherglas in einer anderen Kältemischung auf nahezu 0° C abgekühlt war, wurde die ganze Versuchsanordnung zusammengestellt und sich einige Zeit selbst überlassen. Der erste Temperatenausgleich zwischen t_1 und t_2 erfolgte dann in der Nähe von 0° C. Die Heizung h_3 hatte nun die Aufgabe, die Temperatur des Wassers im Becherglas gegenüber der im doppelwandigen Gefäß etwas zu erhöhen, so daß nach einiger Zeit (etwa 10 Minuten) der obige Zustand der Temperaturgleichheit wieder eintreten konnte. Es war auf diese Weise im besten Falle möglich, in Intervallen von 2° C Messungen auszuführen, wobei die Temperaturdifferenz (zwischen einer Stelle 1 cm über und 1 cm unter der Wasseroberfläche) kleiner als $\pm 0,1^\circ$ C war.

3. Besondere Maßnahmen

bei der Messung der Temperaturabhängigkeit von α

Die bei Messungen mit der Bügelmethode nötigen Vorichtsmaßregeln sind bereits von Hrn. Lenard angegeben worden.¹⁾ Es werden hier nur die Maßnahmen beschrieben werden, die bei der Messung der Temperaturabhängigkeit von α etwas verändert vorgenommen wurden oder sich als vorteilhaft erwiesen.

Wird bei der Messung der Kraft mit der Federwage noch die Kenntnis der Zehntelmilligramme verlangt, so sind Teilfehler an der Skala, elastische Nachwirkung und die Abhängigkeit des mit der Belastung proportional steigenden Fehlers von der Temperatur zu berücksichtigen. Sämtliche Fehler der

1) P. Lenard, a. a. O. S. 397 ff.

Wage lassen sich bei der Bügelmethode dadurch vermeiden, daß man bei der Leerwägung (P') ein bekanntes Gewicht (Zusatzgewicht) auflegt, daß dem Zuge der Flüssigkeit annähernd gleichkommt, so daß man in demselben Skalenbereich bleibt, wie vorher bei der Wägung mit dem Zuge der Flüssigkeit am Meßdraht (P''). Diese Wägung mit Zusatzgewichten erwies sich besonders bei der Messung der Temperaturabhängigkeit von α infolge der ziemlich langen Dauer einer Meßreihe (etwa 5 Stunden) von großem Vorteil.¹⁾ Es genügte nämlich eine Eichung der Wage zu Beginn und am Ende der Messungen, da eine rohe Korrektur der sich ergebenden kleinen Skalendifferenzen ausreichte. Die Gewichte der nötigen Zusatzgewichte konnten durch Vergleich mit zwei von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten 500-mg-Reitergewichten auf zwei Torsionswagen, deren Fehler ermittelt worden waren, auf $\pm 0,1$ mg genau bestimmt werden.

Der 50 cm lange und 0,05 mm dicke Aufhängedraht des Bügels aus Platin wurde vor jeder Messung schwach ausgeglüht. Die Dehnung des Drahtes bei 500 mg Belastung betrug 0,05 mm, wofür die Rechnung bei 0,5 mm dickem Rahmendraht nur 0,02 mg Fehler am Leergewicht liefert.²⁾

Der Meßdraht des Bügels wurde vor jedem Versuch dadurch horizontal gestellt, daß der Bügel außerhalb des Heizgefäßes so am Aufhängedraht befestigt wurde, daß das Spiegelbild des Meßdrahtes in einer von unten genäherten Wasseroberfläche dem Draht parallel erschien.

Als ein Kennzeichen für gute Benetzung konnte wegen der Geschlossenheit des Heizgefäßes nicht die Ausbildung einer Perlschnur am Meßdraht nach dem Abreißen der Flüssigkeit festgestellt werden. Das zweite Maximum der kapillaren Zugkraft war nur mit Bügeln von 1 cm Meßdrahtlänge gut zu erhalten, die jedoch aus oben erwähnten Gründen (vgl. A, 2) nicht benutzt wurden. Bei Bügeln mit längerem Meßdraht wurde es meistens zu schnell übersprungen. Es ließ sich jedoch nach einiger Übung dadurch mit ziemlicher Sicherheit

1) Die Wägung mit Zusatzgewichten war auch schon bei den Messungen bei Zimmertemperatur (A, 2) angewandt worden.

2) Vgl. P. Lenard, a. a. O. S. 402. Fußnote 2.

feststellen, daß der Ruck des Nullzeigers nach oben nicht so plötzlich erfolgte wie bei unvollkommener Benetzung. Ein weiteres Kennzeichen für gute Benetzung bildete auch die gute Konstanz der α -Werte bei gleichen Temperaturen, die sich selbst bei solchen über 90°C um nicht mehr als $\pm 0,1$ v. H. voneinander unterschieden.

Der von dem Heizgefäß bei hohen Temperaturen aufsteigende, durch Schirme von der Wage ferngehaltene Luftstrom beeinflusste dieselbe und auch den Aufhängedraht so wenig, daß das Gewicht eines Bügels bei der Wägung mit und ohne Luftstrom auf $\pm 0,1$ mg gleich gefunden wurde.

4. Messungen

In der folgenden Tabelle werden einige Messungen mit einem Bügel der neuen Lötweise [$l = 39,858$ mm (18°C); $2r = 0,100$ mm] für destilliertes Wasser von der Leitfähigkeit $3 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{cm } \Omega}$ bei Temperaturen zwischen 0° und 10°C mitgeteilt. In der ersten Rubrik sind die Zeiten aufgeschrieben, zu denen die betreffenden Beobachtungen gemacht wurden. P'' ist die Ablesung an der Wage beim ersten Maximum, $P' + z$ das um das Zusatzgewicht z vermehrte Leergewicht des Bügels. Die kleine Differenz beider ($P'' - (P' + z)$) kann mittels des durch Eichung der Wage am Anfang und am Ende der Meßreihe gewonnenen Koeffizienten 0,9985 in Milligramm ausgedrückt werden. t_1 ist die unkorrigierte Temperatur des Wassers im Becherglas, t_2 die mit einem Normalthermometer gemessene Temperatur im doppelwandigen Gefäß (Fig. 4). Beide wurden nach tüchtigem Rühren abgelesen und stimmen auch nach der Korrektur von t_1 (vgl. letzte Spalte) miteinander auf $\pm 0,5^\circ \text{C}$ überein. Die 7. Spalte gibt die als Mittelwert aus vier Messungen berechnete Spannung des Wassers in Milligramm an. Das Zusatzgewicht z war hierfür zu 617,70 mg auf $\pm 0,1$ mg genau bestimmt worden. Der Barometerstand betrug im Mittel während der Messung 740 mm Hg.

Die Berechnung von α geschah nach der Formel:

$$(3) \quad \alpha = \frac{P'' - P'}{2l} - r \sqrt{\frac{P'' - P'}{l}} \cdot s + r^2 \left(1 + \frac{\pi}{4}\right) s.$$

Tabelle 1

Zeit	P'' skt.	$(P' + \alpha)$ skt.	$P'' - (P' + \alpha)$ skt.	t_1	t_2	$(P'' - P')$ mg	α mg/mm	t ° C
4^h 0 ^m	458,8	452,1	+ 6,7	1,1	0,9			
	459,0	452,0	+ 7,0	1,1	0,9			
	459,3	452,3	+ 7,0	1,1	1,1			
4^h 5 ^m	459,0	452,1	+ 6,9	1,1	1,3			
Mittel:			+ 6,90	1,10		624,59	7,642	1,80
4^h 15 ^m	456,1	452,1	+ 4,0	3,5	3,2			
	456,8	452,6	+ 4,2	3,5	3,3			
	456,9	452,6	+ 4,3	3,5	3,3			
4^h 25 ^m	456,7	452,9	+ 3,8	3,5	3,5			
Mittel:			+ 4,08	3,50		621,77	7,608	3,67
4^h 50 ^m	454,2	453,0	+ 1,2	5,65	5,8			
	454,3	453,1	+ 1,2	5,65	5,8			
	454,4	453,0	+ 1,4	5,65	5,4			
5^h 3 ^m	454,9	453,5	+ 1,4	5,65	5,5			
Mittel:			+ 1,30	5,65		619,00	7,573	5,81
5^h 15 ^m	453,1	453,7	- 0,6	7,2	6,9			
	453,1	453,5	- 0,4	7,2	6,9			
	452,7	453,4	- 0,7	7,2	7,0			
5^h 29 ^m	452,7	453,9	- 1,2	7,2	7,2			
Mittel:			- 0,73	7,20		616,97	7,548	7,35

Es wurden alle Glieder mit reziprokem l in der Formel (1) weggelassen, wodurch bei nachheriger Anwendung der Gleichung (2) die Genauigkeit nicht eingeschränkt wird. Berücksichtigt wurde auch eine Längenänderung des Meßdrahtes mit der Temperatur. Bei den korrigierten Temperaturen in der letzten Spalte der Tab. 1 ist die Lage der Fixpunkte und der Kaliberfehler des Thermometers t_1 aus Jenaer Glas berücksichtigt. Mit Hilfe der Landolt-Börnsteinschen Tabellen (4. Aufl.) wurde der Fehler des vorstehenden Fadens bestimmt und die Temperatur auf die Skala eines Wasserstoffthermometers umgerechnet. Die Nullpunktsdepression nach einhalb-stündigem Erwärmen auf 100° C wurde zu 0,02° C ermittelt und wegen ihrer Geringfügigkeit nicht weiter berücksichtigt.

Tab. 1 soll als Beispiel zeigen, wie die in der folgenden Tab. 2 zusammengestellten α -Werte mit Bügeln der zweiten Sendung (vgl. A, 2) gefunden wurden und welche Korrekturen angebracht sind.

Tabelle 2

$l = 19,984 \text{ mm}$ $2r = 0,101 \text{ „}$		$l = 30,117 \text{ mm}$ $2r = 0,100 \text{ „}$		$l = 39,858 \text{ mm}$ $2r = 0,100 \text{ „}$					
α mg/mm	t ° C	α mg/mm	t ° C	α mg/mm	t ° C	α mg/mm	t ° C	α mg/mm	t ° C
7,607	0,40	7,639	0,40	7,659	0,0	7,404	16,69	6,707	59,17
7,550	4,36	7,594	3,37	7,642	1,30	7,366	19,47	6,658	62,36
7,489	8,23	7,552	6,15	7,625	2,39	7,340	21,07	6,597	65,48
7,423	12,51	7,494	10,03	7,608	3,67	7,301	23,36	6,559	67,70
7,361	16,59	7,447	13,01	7,595	4,47	7,260	26,35	6,521	69,73
7,284	22,16	7,394	16,69	7,573	5,81	7,217	28,96	6,483	72,01
7,104	33,56	7,358	19,07	7,563	6,36	7,160	32,26	6,442	74,08
6,920	44,60	7,214	28,50	7,548	7,35	7,133	34,08	6,396	76,63
6,756	54,68	7,027	39,89	7,531	8,63	7,097	36,50	6,356	78,88
6,577	65,11	6,863	49,58	7,520	9,24	7,045	39,49	6,304	81,85
6,386	75,68	6,677	60,60	7,503	10,47	6,997	42,14	6,271	83,78
6,209	85,28	6,502	70,48	7,489	11,42	6,949	45,25	6,211	86,80
6,010	95,89	6,330	79,68	7,467	12,72	6,925	46,65	6,171	89,20
		6,145	89,96	7,454	13,60	6,881	49,16	6,098	92,82
		5,961	99,40	7,436	14,75	6,838	51,83	6,049	95,67
				7,417	16,09	6,803	53,79	6,018	97,27
				7,394	17,47	6,756	56,38	5,963	99,95

Die einzelnen Werte der Tab. 2 sind Mittelwerte aus vier Messungen, die so auf Meßreihen verteilt wurden, daß die Dauer derselben höchstens 6 Stunden betrug. Daß Verunreinigungen während dieser Zeit nicht hinzugekommen waren, ließ sich daraus ersehen, daß am Ende einer Meßreihe derselbe α -Wert bei Zimmertemperatur gefunden wurde wie am Anfang. Da die Meßgenauigkeit bei dem 4-cm-Bügel wesentlich größer ist wie bei den Bügeln mit 2 und 3 cm langem Meßdraht, enthält die letzte Rubrik der Tab. 2 die größte Anzahl von Messungen. Die Werte der ersten und zweiten Rubrik dienen hauptsächlich zur Ermittlung des korrigierten Wertes von α nach Gleichung (2). Der mittlere Barometerstand betrug für Messungen unter Zimmertemperatur (18°C) 744 mm Hg und für solche über 18°C 752 mm Hg.

Zum Ausgleich der Fehler der α -Werte desselben Bügels und zur Bestimmung des korrigierten Wertes von α diente das graphische Verfahren. Fig. 5 zeigt das Stück der graphischen Darstellung von $0-10^{\circ} \text{C}$, die im Original für den ganzen Bereich von $0-100^{\circ} \text{C}$ in solchem Maßstabe ausgeführt wurde, daß einem Zentimeter 1°C bzw. $0,02 \text{ mg/mm}$ entsprach.

Die Kurven I, II und III stellen die ausgeglichenen α -Werte der Bügel von 2, 3 und 4 cm Meßdrahtlänge dar. Die durchschnittlichen Abweichungen der mit dem 4-cm-Bügel beobachteten Werte (aus Tab. 2) von der Kurve III betragen weniger als $\pm 0,05$ v. H. Bei den beiden anderen Bügeln sind sie entsprechend der weniger großen Meßgenauigkeit etwas

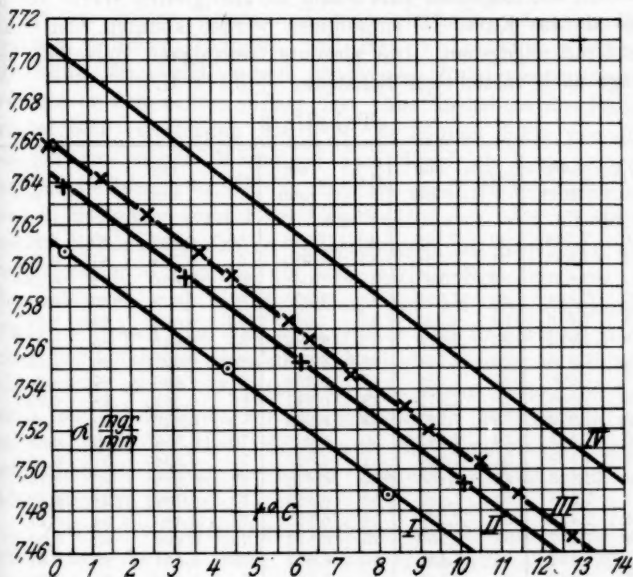


Fig. 5

größer. Die drei Kurven (I, II und III) laufen nicht ganz parallel. Ihre Abstände verringern sich mit zunehmender Temperatur jedoch so wenig, daß dies in dem Intervall von 0–10° C kaum deutlich zu sehen ist. Es zeigen sich außerhalb der Meßgenauigkeit keine Unregelmäßigkeiten (Maxima oder Minima) in den Kurven, besonders auch nicht bei 4° C.

Der korrigierte Wert von α wurde durch Mittelnahme aus den Ergebnissen der Formel (2) für die aus den Kurven I u. III und II u. III entnommenen Werte von 2 zu 2° C ausgerechnet und graphisch aufgetragen. Die so erhaltenen Punkte wurden durch eine Kurve miteinander verbunden, die

in Fig. 5 als Kurve IV wiedergegeben ist. Diese kann durch die Formel

$$(4) \quad \alpha_t = 7,709 - 0,0151 t - 0,0000202 t^2$$

in mg/mm auf mindestens $\pm 0,06$ v. H. genau von 0—100° C dargestellt werden.

In der folgenden Tab. 3 sind die korrigierten Werte von α , wie sie aus Kurve IV entnommen werden konnten, von Grad zu Grad angegeben. Die absolute Genauigkeit derselben beträgt nach vorsichtiger Schätzung $\pm 0,1$ v. H.

Tabelle 3

$t^\circ \text{C}$	$\alpha \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$	$t^\circ \text{C}$	$\alpha \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$	$t^\circ \text{C}$	$\alpha \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$	$t^\circ \text{C}$	$\alpha \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$	$t^\circ \text{C}$	$\alpha \frac{\text{mg}}{\text{mm}}$
0	7,709	20	7,399	40	7,076	60	6,732	80	6,371
1	7,693	21	7,383	41	7,059	61	6,714	81	6,352
2	7,677	22	7,367	42	7,042	62	6,696	82	6,334
3	7,661	23	7,351	43	7,026	63	6,679	83	6,315
4	7,646	24	7,335	44	7,009	64	6,661	84	6,297
5	7,631	25	7,320	45	6,992	65	6,643	85	6,278
6	7,616	26	7,304	46	6,975	66	6,625	86	6,260
7	7,600	27	7,288	47	6,958	67	6,606	87	6,241
8	7,585	28	7,272	48	6,941	68	6,588	88	6,223
9	7,570	29	7,257	49	6,923	69	6,570	89	6,204
10	7,555	30	7,241	50	6,906	70	6,552	90	6,186
11	7,539	31	7,224	51	6,888	71	6,534	91	6,168
12	7,523	32	7,208	52	6,871	72	6,516	92	6,149
13	7,508	33	7,192	53	6,854	73	6,498	93	6,130
14	7,492	34	7,176	54	6,837	74	6,480	94	6,111
15	7,477	35	7,159	55	6,819	75	6,462	95	6,092
16	7,462	36	7,143	56	6,801	76	6,444	96	6,073
17	7,446	37	7,126	57	6,783	77	6,426	97	6,053
18	7,430	38	7,109	58	6,766	78	6,408	98	6,033
19	7,414	39	7,092	59	6,749	79	6,389	99	6,013
								100	5,994

C. Vergleich des Ergebnisses der Bügelmethode mit den Ergebnissen anderer statischer Methoden für reines Wasser

Es können hier nur die Reflexionsmethode und die bisher ausgiebigst angewandte Steighöhenmethode zum direkten Vergleich mit der Bügelmethode herangezogen werden, da nur sie mit größerer Feinheit durchgeführt sind.¹⁾ Alle übrigen sta-

1) Über die Verfeinerung der Eötvösschen Reflexionsmethode zur Messung von Oberflächenspannungen vgl. die vorhergehende Arbeit.

tischen Methoden scheiterten bisher teils an der Messung unscharf begrenzter Längen, teils auch an unzureichenden Formeln zur Berechnung des α -Wertes.¹⁾ Die Messungen mit der Steighöhenmethode sind jedoch nur dann als einwandfrei zu bezeichnen, wenn die Größe des Randwinkels in Rechnung gesetzt wurde oder wenn dieser genügend nahe 0° war. Diese Frage ist früher Gegenstand einer lebhaften Auseinandersetzung zwischen Quincke und Hrn. Volkmann gewesen.²⁾ Quincke fand mit seinem trockenen Reinigungsverfahren, welches er dem nassen vorzog, fast ohne Ausnahme den Randwinkel sehr verschieden von 0° .³⁾ Es können daher nur diejenigen von seinen Messungen zum Vergleich herangezogen werden, bei denen er den Randwinkel experimentell bestimmt und in Rechnung gesetzt hat. Hr. Volkmann fand mit einem nassen Reinigungsverfahren bei Messungen mit Kapillaren aus verschiedenen Glassorten nur sehr geringe Schwankungen in den α -Werten und schloß daraus, daß bei ihm der Randwinkel 0° war.⁴⁾ Er hat auch später den Randwinkel nach einer von Quincke angegebenen Methode gemessen und diesen nie größer als $2-3^\circ$ gefunden. Bei dieser Grenze versagt nach ihm die Methode der Winkelmessung. Würde man annehmen, daß bei Hrn. Volkmann der Randwinkel durchschnittlich 2° betrug, so würde dies seine α -Werte nur um $0,004$ mg/mm erhöhen.

Von anderen Messungen nach der Steighöhenmethode erheben nur die von Hrn. Domke⁵⁾ Anspruch auf größere Genauigkeit. Es kann hier aus der guten Konstanz der α -Werte bei Benutzung von Kapillarröhren verschiedener Glasorte auf den Randwinkel 0° geschlossen werden.

In der folgenden Tabelle sind wirkliche Werte der Oberflächenspannung in praktischem und absolutem Maß angegeben.

1) Vgl. die Kritik der Methoden der Oberflächenspannungsmessung bei P. Lenard, a. a. O. S. 381 ff.

2) G. Quincke, Wied. Ann. 61. S. 267. 1897; P. Volkmann, a. a. O. 62. S. 507. 1897.

3) G. Quincke, Wied. Ann. 52. S. 1. 1894.

4) P. Volkmann, Wied. Ann. 53. S. 633. 1894; a. a. O. 56. S. 457. 1895.

5) Domke, Abhandlungen der Eichungskommission, Heft III. 1902.

Die wirklichen Werte (α_w) unterscheiden sich von den gewöhnlich angegebenen dadurch, daß die Dichte der Luft nach der Formel $\alpha = a^2(s - s')$ mitberücksichtigt ist, wobei a die Kapillaritätskonstante, s das spezifische Gewicht des Wassers und s' das spezifische Gewicht der Luft bedeuten. Der Unterschied beider Werte beträgt bei einem Barometerstand von 760 mm Hg und bei 18° C 0,009 mg/mm.¹⁾ Zur Umrechnung der Werte von Nr. 1 und 4—7 auf absolutes Maß ist die Erdbeschleunigung von Heidelberg zu 980,99 cm/sec² angenommen.

Tabelle 4
 α von Wasser bei 18° C

Nr.	Methode	Beobachter	α_w mg mm	α_w Dyn cm	Genauigkeit
1	Steighöhen	Quincke ²⁾ 1894	7,436	72,95	etwa $\pm 0,3$ v. H.
2	"	Volkmann ³⁾ 1895	7,424	72,87	" $\pm 0,1$ v. H.
3	"	Domke ⁴⁾ 1904	7,428	72,86	" $\pm 0,1$ v. H.
4	Reflexions I	Moser ⁵⁾ 1927	7,421	72,80	" $\pm 0,14$ v. H.
5	" II	"	7,424	72,83	" $\pm 0,14$ v. H.
6	" III	"	7,431	72,90	" $\pm 0,09$ v. H.
7	Bügel	"	7,431	72,90	etwa $\pm 0,1$ v. H.

Die Genauigkeit der Werte der Steighöhenmethode wurde aus den Schwankungen der Werte bei verschiedenen Glasarten beurteilt. Außerdem wurde einer nicht vollkommenen Benetzung mit 0,05 v. H. Fehler Rechnung getragen. Zu dem Wert Nr. 1 von Quincke ist noch folgendes zu bemerken. Quincke verwandte des öfteren frisch ausgezogene Kapillaren zur Messung und beobachtete hierbei „mehrfach eine Zunahme der Steighöhe und eine Abnahme des Randwinkels mit der

1) Bei den Werten von Quincke und Domke war die Dichte der Luft nicht berücksichtigt.

2) G. Quincke, Wied. Ann. 52. S. 14. 1894, Mittelwert aus Tab. II.

3) P. Volkmann, Wied. Ann. 56. S. 483. 1895 (7,432 mg/mm bei 17,5° C).

4) Domke, a. a. O. S. 32ff. Der dortige Mittelwert ist etwas anders berechnet. Bei dem oben angegebenen Wert ist auch noch das Glied $-0,1288 \left(\frac{\rho}{h}\right)^3$ berücksichtigt. (Vgl. A. Winkelmann, Handbuch der Physik, I, 2. S. 1159).

5) Vgl. auch die vorhergehende Arbeit.

Zeit¹⁾ Dies läßt, wie auch Hr. Volkmann bemerkt²⁾, den Schluß zu, daß das Glas bei frisch ausgezogenen Kapillaren eine leichter lösliche Oberfläche hat als bei alten nach dem nassen Verfahren gereinigten Röhren. Es müßte sich die Oberflächenspannung erhöhen, sofern nur die Oberfläche der Kuppe gelöste Substanz enthält.³⁾ Auch könnte sich dabei die Benetzung verbessern. In diesem Sinne könnten die wesentlich größeren Werte von Quincke⁴⁾ bei Benutzung von nur frisch ausgezogenen Kapillaren erklärt werden. Die Werte von Nr. 1 dürften hiervon nicht so sehr betroffen sein, da die oben beschriebene Erscheinung der Zunahme der Steighöhe mit der Zeit nur bei vier der zum Mittel vereinigten 16 Beobachtungen bemerkt wurde.

Infolge der guten Übereinstimmung der α -Werte der Steighöhenmethode mit denen der Reflexions- und Bügelmethode kann die Frage nach dem Randwinkel jetzt mit aller Sicherheit dahin entschieden werden, daß dieser bei Quinckes trockenem Verfahren im allgemeinen von Null verschieden war und bei dem Wert von Nr. 1 genügend berücksichtigt wurde und daß er bei den übrigen Beobachtern, die das nasse Reinigungsverfahren benutzten, nahezu 0° war.

Die Mittelwertbildung mit Gewichten, die den reziproken mittleren Genauigkeiten entsprechen, ergibt für Tab. 4

$$\alpha_w = 7,427 \text{ mg/mm} \quad \text{oder} \quad 72,87 \text{ Dyn/cm bei } 18^\circ \text{ C}$$

auf etwa $\pm 0,04$ v. H. genau. Dieser Wert ist durch übereinstimmende Befunde dreier aufs feinste durchgebildeter statischer Methoden gesichert und stellt somit die beste Kenntnis von der Spannung einer mit feuchter Luft in Berührung befindlichen Wasseroberfläche dar. Die zahlreichen anderen Methoden der Oberflächenspannungsmessung, deren Ergebnisse in verschiedenen Tabellen der Literatur zusammengestellt sind, widersprechen unserem Ergebnis nicht, da die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen aller dieser Methoden liegen.⁵⁾

- 1) G. Quincke, a. a. O. S. 13.
- 2) P. Volkmann, Wied. Ann. 66. S. 206. 1898.
- 3) Vgl. P. Lenard, Probl. kompl. Moleküle, II. S. 8.
- 4) G. Quincke, a. a. O. (Ann.) S. 15. Tab. III.
- 5) Vgl. hierzu P. Lenard, a. a. O. S. 381 ff.

Aus der parabolischen Formel (4) für die Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Wassers von der Temperatur, wie sie aus den Messungen mit der Bügelmethode erhalten wurde, ergibt sich der Temperaturkoeffizient von α bei Zimmertemperatur zu

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{18^\circ\text{C}} = -0,0158 \text{ mg/mm} \cdot ^\circ\text{C}.$$

Zur Ermittlung des Temperaturkoeffizienten von α sind weit mehr Methoden geeignet als zur Bestimmung des Absolutwertes. Hr. Domke hat die Temperaturkoeffizienten anderer Beobachter in größerer Anzahl zusammengestellt.¹⁾ Er fand als Mittelwert $\frac{d\alpha}{dt} = -0,151 \text{ Dyn/cm} \cdot ^\circ\text{C} = -0,0154 \text{ mg/mm} \cdot ^\circ\text{C}$, doch ist es nicht ganz sicher, für welche Temperatur dieser Wert gilt, da die meisten Beobachter α als lineare Funktion von t angeben. Würde man annehmen, daß er für 10°C Gültigkeit hat, da er aus solchen Koeffizienten gewonnen wurde, die zur Umrechnung von 0 auf 20°C nötig waren, so wäre die Übereinstimmung mit dem aus Formel (4) abgeleiteten Werte $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{10^\circ\text{C}} = -0,0155 \text{ mg/mm} \cdot ^\circ\text{C}$ fast vollständig. Aus Formel (4) folgt ferner für $\alpha_t = 0$ $t = 348^\circ\text{C}$, eine Temperatur, die wenig unterhalb der kritischen Temperatur des Wassers liegt. Auch Ramsay und Shields geben an, daß die für niedere Temperaturen experimentell ermittelte Kurve der Temperaturabhängigkeit von α , falls sie bis zum Schnittpunkt mit der Abszissenachse fortgesetzt wird, diese etwas unterhalb der kritischen Temperatur schneidet.²⁾ Eine Erklärung hierfür gibt eine von van der Waals auf thermodynamischem Wege gefundene Formel.³⁾ Hiernach wird die Oberflächenspannung in der Nähe der kritischen Temperatur durch eine Kurve dargestellt, die die t -Achse im kritischen Punkte berührt. Ein solcher Kurvenverlauf wurde von Verschaffelt bei CO_2 und N_2O und von de Vries an Äther experimentell nachgewiesen.³⁾ Ein ähnliches Verhalten in der Nähe der kritischen Temperatur ist bei Wasser nur dann möglich, wenn die Kurve,

1) Domke, a. a. O. S. 40.

2) Vgl. A. Winkelmann, Handb. d. Phys., I, 2. S. 1178. 2. Aufl.

3) A. Winkelmann, a. a. O. S. 1221 und 1181.

die zwischen 0 und 100° C konkav zur Abszissenachse gekrümmt ist, bei höheren Temperaturen einen Wendepunkt besitzt und es ist somit verständlich, daß eine Fortsetzung des bei niederen Temperaturen experimentell ermittelten parabolischen Kurvenverlaufs [vgl. Gleichung (4)] nicht zur kritischen Temperatur führen kann.

Meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Geheimrat P. Lenard, auf dessen Anregung ich diese und auch die vorhergehende Arbeit unternahm, bin ich für wertvolle Ratschläge und das stets fördernde Interesse zu besonderem Dank verpflichtet.

Heidelberg, den 26. Februar 1927.

(Eingegangen 1. März 1927.)

**6. Bemerkungen zu meiner Arbeit:
Über das Widerstandsgesetz schnell bewegter
Kugeln in Wasser;
von W. Bauer**

In der oben genannten Arbeit¹⁾ sollte *experimentell* der Widerstand ermittelt werden, den Kugeln bei einer Geschwindigkeit von 150 bis 650 m/sec in Wasser finden. Aus den Messungen ergab sich erstens ein Widerstandsgesetz für die Bewegung der Kugel in Wasser und zweitens ein einmaliger Eindringungswiderstand von konstanter Größe (2,6 % Geschwindigkeitsverlust). Das Gesetz für den laufenden Widerstand der Kugel in Wasser hatte die rein quadratische Form $W = \psi \rho F v^2$ (ψ = Widerstandsziffer, v = Geschwindigkeit der Kugel, F = größter Kugelquerschnitt, ρ = Dichte der Flüssigkeit). Die Widerstandsziffer ergab sich als konstant für alle Geschwindigkeiten zwischen 150 und 650 m/sec zu $\psi = 0,15$.

Im letzten Abschnitt meiner Arbeit wurde eine Parallele gezogen zwischen den von Hrn. Prandtl für Kugeln in Luft bei kleineren Reynoldsschen Zahlen erhaltenen Widerstandswerten²⁾ und meinen Messungen bei größeren Reynoldsschen Zahlen, indem meine ψ -Werte als eine Fortsetzung der Prandtlschen ψ -Kurve angesehen wurden. Dieser Vergleich ist nur stichhaltig, wenn sich bei Extrapolation auf gleiche Reynoldssche Zahlen eine geometrisch ähnliche Strömungsform ausbildet oder der auftretende Unterschied vernachlässigt werden kann.

Hr. Ackeret-Göttingen hat mich nun darauf aufmerksam gemacht³⁾, daß dies nicht zulässig ist, „denn die Kugelströmung

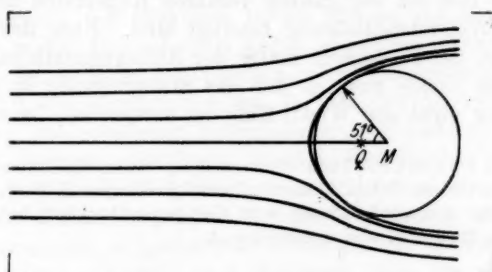
1) Ann. d. Phys. 80. S. 232. 1926.

2) Ludwig Prandtl, Der Luftwiderstand von Kugeln. Göttinger Nachrichten, Math.-Phys. Kl., 1914, S. 177.

3) Hrn. Ackeret möchte ich auch an dieser Stelle für den freundlichen Hinweis bestens danken.

bei größeren Reynoldsschen Zahlen (turbulenter Grenzschicht) bedingt nämlich Unterdrücke, die dem Betrage nach durchaus vergleichbar sind mit den in diesem Falle sehr großen Überdrücken im vorderen Staupunkt. Da nun Zugspannungen im Wasser, zumindest in diesen großen Beträgen, wenig wahrscheinlich sind, folgt, daß die Strömungsformen in beiden Fällen wesentlich voneinander verschieden sind“.

Infolge dieser Überbeanspruchung des Wassers auf Zugspannungen muß an Stelle des Wirbelschwanzes, der sich bei den Prandtlischen Versuchen ausbildet, bei meinen Messungen ein Hohlraum treten. Da nun die Ablösung der Strömung von der Kugelfläche bei Hohlraumbildung, wie sich leicht berechnen läßt, stets vor dem Kugeläquator stattfindet, während



Q = Quellpunkt. M = Mittelpunkt der Kugel

Fig. 1

die Wirbelbildung bei den Prandtlischen Versuchen oberhalb der kritischen Reynoldsschen Zahl erst hinter dem Kugeläquator einsetzt, besteht eine wesentliche Unähnlichkeit der Strömungsformen, und ein Vergleich meiner Messungen mit den Prandtlischen Werten ist daher nicht angängig.

Im folgenden soll noch das Resultat einer kleinen Rechnung mitgeteilt werden, die ich im Anschluß an die Ackeretsche Anregung ausgeführt habe, um eine quantitative Vorstellung über das Strömungsbild in Wasser bei meinen hohen Kugelgeschwindigkeiten zu erhalten. Da der vordere Staudruck den Unterdruck auf der Rückseite der Kugel bedeutend überwiegt, so wird die Größe der Widerstandsziffer im wesentlichen durch das Strömungsbild auf der Vorderseite der Kugel

bedingt. Man kann also die Strömungsform in erster Annäherung mit Hilfe der Rankineschen Quellen- und Senkenmethode¹⁾ nach den Gesetzen der Potentialströmung berechnen, indem man bei Eintreten des Druckes Null an der Kugeloberfläche²⁾ ein tangentiales Ablösen der Strömung von der Oberfläche annimmt (Fig. 1). Dann erhält man schon im einfachsten Fall (punktförmige Quelle mit überlagerter Parallelströmung) unter Benutzung des positiven Drucks auf die vordere Kugelhälfte bzw. auf die Spitze des Halbkörpers innerhalb des Geschwindigkeitsbereiches von 150 bis 650 m/sec eine konstante Widerstandsziffer $\psi = 0,135$, welche dem experimentell gefundenen Wert $\psi = 0,15$ merklich nahe kommt. Dabei liegt die Ablösungsstelle der Flüssigkeit 51° vom Staupunkt entfernt, so daß von der ganzen vorderen Kugelhälfte nur 37% an der Widerstandsbildung beteiligt sind. Über das weitere Verhalten der Flüssigkeit hinter der Ablösungsstelle sagt obige Rechnung nichts aus, so daß das Strömungsbild in letzter Beziehung nicht der Wirklichkeit zu entsprechen braucht.

1) G. Fuhrmann, Theoretische und experimentelle Untersuchungen an Ballonmodellen, Jahrb. d. Motorluftschiff-Studienges. 5. S. 63. 1911/12.

2) Der Atmosphärendruck wird gegenüber dem hohen Staudruck von 2000 atm. abs. vernachlässigt.

(Eingegangen 7. Februar 1927)